

Konversion von Ethanol zu Butanol an heterogenen Katalysatoren

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina

zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Henning Kuhz
aus Braunschweig

1. Referent: Professor Dr. Klaus-Dieter Vorlop
2. Referent: Professor Dr. Uwe Schröder
eingereicht am: 14.09.2015
mündliche Prüfung (Disputation) am: 14.12.2015

Druckjahr 2016

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Tagungsbeiträge

Kuhz, H.; Prüße, U.: Screening of catalysts for the production of bio-butanol from bio-ethanol. (Poster) 3rd International Symposium on Green Chemistry, La Rochelle, Frankreich (2015).

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	9
2. Aufgabenstellung	12
3. Theoretische Grundlagen	13
3.1 Katalyse	13
3.2 Heterogene Katalyse	14
3.3 Katalysatordesaktivierung.....	16
3.4. Katalysatoreigenschaften	16
3.5. Klassifizierung von heterogenen Katalysatoren.....	17
3.6. Feste Säure- und Basenkatalysatoren	18
3.6.1. Feststoffsäuren.....	19
3.6.2. Feststoffbasen	20
3.7. Bifunktionalität	21
3.8. Katalysatorherstellung	23
3.8.1. Fällung	23
3.8.2. Imprägnierung.....	24
3.9. Heterogene Katalyse in einer biobasierten Industrie.....	25
3.10. Stoffliche und energetische Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen	26
3.11. Wandel der Rohstoffbasis der chemischen Industrie.....	27
3.12. Bioethanol	28
3.13. Reaktionen von Bioethanol an heterogenen Katalysatoroberflächen	29
3.14. Butanol	31
3.15. Guerbet-Reaktion.....	32
3.16 Mechanismus und Reaktionsnetzwerk der Guerbet-Reaktion von Ethanol	34

4. Experimenteller Teil	36
4.1. Katalysatorpräparation	36
4.1.1. Kalzinierung von Katalysatorpräkursoren	36
4.1.2. Herstellung von Hydroxyapatiten mit der Fällungsmethode.....	36
4.1.3. Herstellung von Metallträgerkatalysatoren mit der incipient-wetness (IW) Methode.....	37
4.1.4. Herstellung von Metallträgerkatalysatoren mittels der Nassimprägnierung (Nass Imp)	37
4.1.5. Herstellung von Metallträgerkatalysatoren durch deposition precipitation mit Harnstoff als Fällungsmittel (DP-Urea)	38
4.2. Materialien	38
4.2.1. Kommerziell erhältliche Katalysatoren	38
4.2.2. Metallträgerkatalysatoren	39
4.3. Reaktorsysteme	40
4.3.1. Batch-Reaktor.....	40
4.3.2. Festbett-Reaktor	40
4.4. Standardreaktionsbedingungen und allgemeine Versuchsdurchführung im Batch-Reaktor	42
4.4.1. Durchführung von Versuchen zum Einfluss von H ₂	42
4.4.2. Durchführung von Repeated-Batches.....	42
4.5. Standardreaktionsbedingungen und allgemeine Versuchsdurchführung im Konti-Reaktor	43
4.5.1. Durchführung von Versuchen zur simulierten Rückführung	43
4.6. Katalysatorcharakterisierung.....	44
4.6.1. BET-Oberfläche, Porenvolumen und Porenradius	44
4.6.2. Temperatur programmierte Reduktion (TPR).....	45

4.6.3.	ICP-OES	45
4.7.	Edukt- und Produktanalytik.....	46
4.7.1.	GC/MS	46
4.7.2.	Bestimmung von Umsatz, Selektivität, Aktivität und Kohlenstoffbilanz.....	47
5.	Ergebnisse und Diskussion: Katalysatorentwicklung.....	49
5.1.	Etablierung von Standardbedingungen	52
5.1.1.	Diskontinuierliche Reaktionsführung (Batch)	52
5.1.2.	Kontinuierliche Reaktionsführung (Festbett-Reaktor).....	56
5.1.3.	Zusammenfassung.....	58
5.2.	Entwicklung von Katalysatoren für die Guerbet-Reaktion von Ethanol	59
5.2.1.	Screening von Säure-/Base-Katalysatoren mit Trägerfunktion	60
5.2.2.	Untersuchung ausgewählter Säure-/Base-Katalysatoren mit Trägerfunktion ..	63
5.2.2.1.	Hydroxyapatite (HAP).....	63
5.2.2.2.	Hydrotalcite (HT)	65
5.2.2.3.	Magnesiumoxide (MgO).....	68
5.2.2.4.	Aluminiumoxide (Al ₂ O ₃)	72
5.2.3.	Zusammenfassung.....	77
5.2.4.	Entwicklung von Metallträgerkatalysatoren.....	79
5.2.4.1.	Screening von Metall geträgerten Al ₂ O ₃ (KR-90) Katalysatoren	79
5.2.4.2.	Einfluss der Metallbeladung (Batch-Reaktor)	82
5.2.4.3.	Einfluss der Metallbeladung (Festbett-Reaktor).....	84
5.2.4.4.	1%-ige Metallträgerkatalysatoren (M/Al ₂ O ₃) im Konti-Reaktor	86
5.2.4.5.	Screening von 1%-igen Metall geträgerten HAP, HT und MgO-Katalysatoren..	87
5.2.4.6.	Screening von verschiedenen Co-Katalysatoren.....	89
5.2.4.7.	Untersuchung der Standzeit ausgewählter Katalysatoren	90
5.2.4.8.	Zusammenfassung.....	93

5.3. Katalysatoroptimierung.....	95
5.3.1. Einfluss des Al ₂ O ₃ -Trägermaterials (10% Ni/Al ₂ O ₃).....	97
5.3.2. Einfluss des Metallpräkursors bei der IW-Methode	98
5.3.3. Einfluss der Präparationsmethode für Metallträgerkatalysatoren.....	101
5.3.4. Einfluss der Reduktion.....	103
5.3.5. Zusammenfassung.....	109
6. Ergebnisse und Diskussion: Reaktionsführung.....	111
6.1. Batch-Reaktor	112
6.1.1. Einfluss der Reaktionstemperatur.....	112
6.1.2. Einfluss der Ethanolmenge.....	113
6.1.3. Einfluss der Katalysatormenge.....	114
6.1.4. Einfluss von H ₂ O	115
6.1.5. Einfluss von H ₂	116
6.2. Konti-Reaktor	118
6.2.1. Einfluss der Reaktionstemperatur.....	118
6.2.2. Einfluss des Druckes	119
6.2.3. Einfluss der Verweilzeit	120
6.2.4. Simulierte Rückführung von Ethanol, Intermediaten und Nebenprodukten ..	121
6.3. Zusammenfassung.....	124
7. Ergebnisse und Diskussion: Mechanistische Untersuchungen.....	126
7.1. Edukt: Acetaldehyd	127
7.2. Edukt: Butanal.....	129
7.3. Edukt: Crotylalkohol	130
7.4. Edukt: Butanol.....	132
7.5. Edukte: Diethylether und Ethylacetat	133
7.6. Zusammenfassung.....	133

8. Zusammenfassung	135
9. Ausblick.....	140
10. Literaturverzeichnis.....	141
11. Anhang.....	145
11.1. Ausgewählte Ethanol-Umsatz/Zeit Diagramme	145
11.2. Abkürzungen	148
11.3. Verwendete Chemikalien	150
11.4. Verwendete Geräte	152
11.5. Danksagung.....	153
11.6. Lebenslauf.....	154

1. Einleitung

Fossile Rohstoffe dienen als primäre Quelle für die Produktion von Treibstoffen, Energieträgern und Chemikalien, wodurch sie maßgeblich für den Wohlstand unserer heutigen modernen Gesellschaft verantwortlich sind.^[1] Mittelfristig wird aufgrund der Endlichkeit fossiler Ressourcen, dem Klimawandel und der wachsenden Weltbevölkerung nach alternativen erneuerbaren Quellen zur Substitution der fossilen Rohstoffe gesucht. Dabei können die erneuerbaren Energien aus Sonne, Wind, Wasser und Geothermie sowohl Erdgas als auch Kohle in der Produktion von Wärme und Elektrizität ersetzen.^[2]

Dagegen stellt die Biomasse eine geeignete regenerative Kohlenstoffquelle für die Produktion von Treibstoffen und Chemikalien dar. Das weltweite Biomasseaufkommen aus Agrar- und Forstwirtschaft wird auf jährlich 13 Milliarden Tonnen beziffert, wovon 6% (Holz ausgenommen) für energetische und stoffliche Umwandlungen genutzt werden. Im Vergleich zu fossilen Rohstoffen sind diese Umwandlungen klimaneutral und tragen somit zur Reduktion von Treibhausgasen bei.^[2,3] In der industriellen organischen Chemie in Deutschland wurden 2011 schon 13% der Rohstoffbasis (2,7 Mio. t) durch nachwachsende Rohstoffe, wie z.B. Stärke und Zucker, gedeckt (Abb. 1).^[4] Unter anderem werden sie zur Herstellung von Kunststoffen, Kosmetika, Waschmitteln oder Farben verwendet.^[5]

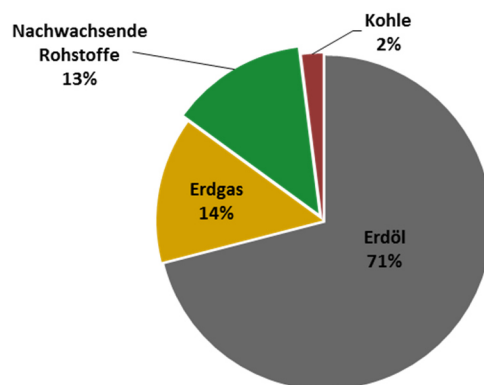


Abb. 1: Rohstoffbasis der industriellen organischen Chemie in Deutschland (2011; adaptiert nach [4]).

Die chemische Industrie verkauft weltweit über 100.000 verschiedene Chemikalien, von denen ca. 1.500 mehr als 95% des Umsatzes generieren. Davon wiederum entfällt ein Großteil auf sogenannte Plattform- bzw. Grundchemikalien wie Ethylen, Propylen, 1,3-Butadien, Benzol, Xylol und Toluol, die in petrochemischen Anlagen, z.B. durch katalytische Crackprozesse, aus Erdölfraktionen gewonnen werden. Durch chemische Reaktionen werden diese Plattformchemikalien dann in eine Vielzahl von Folgeprodukten umgewandelt. In diesem Zusammenhang wird auch von einem „petrochemischen Stammbaum“ gesprochen.^[6,7]

Für die Umstellung der fossilen Rohstoffbasis der organisch chemischen Industrie auf eine Biomassebasis sind prinzipiell zwei verschiedene Strategien denkbar: Die **(A)** „Einklink“-Strategie oder die **(B)** Strategie des neuen Weges (Abb. 2). Beide Strategien beginnen bei der Biomasse als Ausgangsrohstoff, die entweder durch eine Aufreinigung oder Umwandlung in

ein höherwertiges Produkt überführt wird. Die „Einklink“-Strategie wird durch die Umwandlung der Biomasse zu einer Plattformchemikalie gekennzeichnet, von der aus dann Intermediate der bestehenden petrochemischen Wertschöpfungskette erhalten werden können. Dagegen wird bei der Strategie des neuen Weges eine neue Wertschöpfungskette zu einer neuen Zielchemikalie aufgebaut. Im Gegensatz zur Etablierung einer neuen Wertschöpfungskette sind mit dem „Einklinken“ viele der notwendigen Technologien und Infrastrukturen zur Herstellung von höherwertigen chemischen Produkten schon vorhanden. Zudem existiert ein reifer Markt für die Zielchemikalien.^[6] Daher werden für das „Einklinken“ biobasierte Plattformchemikalien gesucht, die in großen Mengen potentiell zur Verfügung stehen und zu verschiedenen Chemikalien entlang der bestehenden petrochemischen Wertschöpfungskette umgesetzt werden können.^[6, 8]

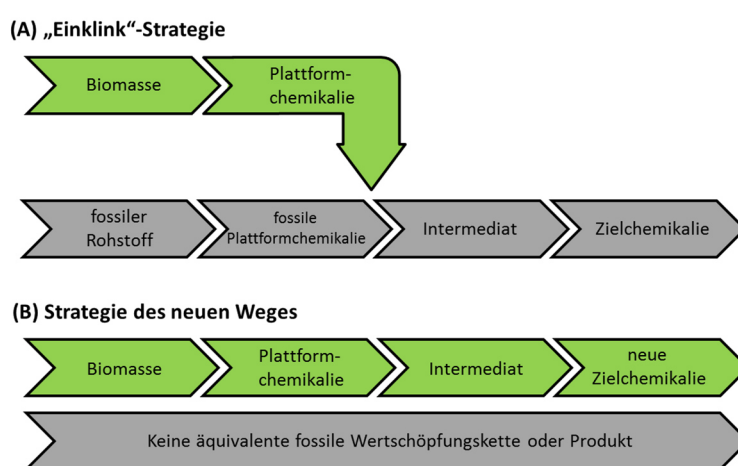


Abb. 2: Vergleich der „Einklink“-Strategie mit der Strategie des neuen Weges für eine organisch chemische Industrie auf Biomassebasis (adaptiert nach [6]).

Eine dieser potentiellen Plattformchemikalien stellt Ethanol dar, das zurzeit im wichtigsten und größten Fermentationsprozess der Welt in einer Menge von ca. 85 Mio. Tonnen pro Jahr (2014) hergestellt wird. Zum Beispiel sind mittels chemisch-katalytischer Prozesse die Grundchemikalien Ethylen, 1,3-Butadien und Propylen oder die Commodities *n*-Butanol (Butanol) und Ethylacetat aus Ethanol zugänglich.^[8,9] Mit mehr als 3,6 Mio. Tonnen pro Jahr ist Butanol eine wichtige Commodity und findet vorrangig Verwendung direkt oder indirekt als Lösungsmittel. Es wird zurzeit großtechnisch chemisch-katalytisch mittels der Oxo-Synthese aus Propylen hergestellt, kann aber auch fermentativ aus stärkehaltiger Biomasse im sogenannten ABE (Aceton-Butanol-Ethanol)-Prozess gewonnen werden. Eine weitere Möglichkeit zur Produktion von biobasierten Butanol stellt die Guerbet-Reaktion von Ethanol dar, wobei Ethanol in einer Selbstkupplung an heterogenen Katalysatoren, wie z.B. MgO, unter Wasserabspaltung zu Butanol reagiert.^[10-12]

Eine unverzichtbare Technologie, die den Übergang der Rohstoffbasis der organisch chemischen Industrie ermöglichen kann, ist die Katalyse. Denn mit ihr ist es möglich, eine chemische Reaktion zu beschleunigen und die Selektivität zu einem bestimmten Produkt zu lenken. Aufgrund der Weiterentwicklungen der letzten 100 Jahre im Bereich der Katalyse werden zurzeit ca. 75% aller Chemikalien mit Hilfe von Katalysatoren produziert. Es wird

geschätzt, dass 80% der Wertschöpfung der chemischen Industrie sowie 20% der Weltwirtschaft direkt oder indirekt abhängig von katalytischen Prozessen sind. Industriell werden Katalysatoren hauptsächlich in den Bereichen der Erdölverarbeitung (z.B. Crackprozesse), der Umwelttechnik (z.B. Autoabgasnachbehandlung), in der anorganischen Chemie (z.B. im Haber-Bosch Prozess) und in der Petrochemie (z.B. in der Polymerisation von Ethylen zu Polyethylen) eingesetzt.^[13-16]

In mehr als 80% der katalytischen Prozesse werden heterogene Feststoffe als Katalysatoren eingesetzt, die im Gegensatz zu homogenen Katalysatoren in einer unterschiedlichen Phase als die Edukte bzw. Produkte vorliegen. Die entscheidenden Vorteile der heterogenen Katalyse stellen dabei die einfache Abtrennung des Katalysators vom Reaktionsgemisch und die Möglichkeit des Katalysatorrecyclings dar. Im Jahr 2007 lag der Wert der weltweit verkauften heterogenen Katalysatoren bei mehr als 10 Mrd. €, mit denen Produkte im Wert von mindestens 1 Billion € hergestellt wurden. Bei der heterogenen Katalyse läuft die chemische Reaktion in Reaktionszyklen an katalytisch aktiven Zentren der Katalysatoroberfläche ab.^[13-15] Doch trotz ihrer großen ökonomischen und ökologischen Bedeutung stellt die heterogene Katalyse immer noch eine eher empirische als exakte Wissenschaft dar. Dennoch ermöglichen neue spektroskopische und mikroskopische Analysemethoden zunehmend tiefere Einblicke in die mechanistischen Abläufe an der Katalysatoroberfläche. In den vergangenen Jahren hat sich außerdem gezeigt, dass die empirische Suche nach neuen oder verbesserten Katalysatoren erfolgreich durch wissensbasierte Systeme oder molekulare Modellierung unterstützt werden kann.^[15-17]

2. Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollen aktive und selektive Katalysatoren für die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu *n*-Butanol (Butanol) entwickelt werden. Dafür sollen zunächst Reaktionsbedingungen mit in der Literatur beschriebenen Katalysatoren für die diskontinuierliche (Batch) und kontinuierliche (Konti) Reaktionsführung definiert werden. Mit diesen sollen dann in Screeningversuchen im Batch-Reaktor geeignete Säure-/Base-Katalysatoren mit Trägerfunktion (Trägermaterialien) gefunden werden. Auf Grundlage der Ergebnisse dieser Versuche sollen mehrere Katalysatorsysteme für intensivere Untersuchungen ausgewählt werden, um mögliche Einflussgrößen auf die Reaktion zu studieren. Für die Entwicklung von Metallträgerkatalysatoren (M/Trägermaterial; M: Metall) sollen basierend auf den erzielten Ergebnissen mehrere Trägermaterialien ausgewählt und zunächst auf einem der Trägermaterialien eine Reihe von Übergangsmetallen mittels der IW-Methode aufgebracht werden. In Screeningversuchen sollen diese Katalysatoren dann bezüglich ihres Ethanol-Umsatzes und Butanol-Selektivität miteinander verglichen werden. Für die Metalle mit den höchsten erzielten Butanol-Selektivitäten soll anschließend der Einfluss der Metallbeladung näher studiert werden. Auf Basis der gewonnen Erkenntnisse dieser Versuche sollen mit einer Reihe von ausgewählten Trägermaterialien weitere Metallträgerkatalysatoren präpariert und in der Guerbet-Reaktion getestet werden. Zusätzlich soll für einige Katalysatoren die Langzeitstabilität untersucht werden.

Im Anschluss sollen mit ausgewählten Katalysatorsystemen Versuche zur Katalysatoroptimierung, der Reaktionsführung und zum Mechanismus der Guerbet-Reaktion durchgeführt werden. Die Optimierung der Katalysatoren soll dabei durch die Variation der Katalysatorpräparation, z.B. durch Variation des Metallpräkursors bei der IW-Methode, erfolgen. Im Vordergrund soll nicht nur die Verbesserung des Ethanol-Umsatzes und der Butanol-Selektivität stehen sondern auch die Aufklärung von möglichen Einflussmöglichkeiten auf die Guerbet-Reaktion. Zur Untersuchung der Reaktionsführung sollen verschiedene Reaktionsparameter, wie z.B. die Reaktionstemperatur und die Verweilzeit, variiert werden. Zusätzlich soll auch der Einfluss von H₂O und H₂ auf die Reaktion studiert werden. Für die mechanistischen Untersuchungen sollen anschließend Butanol sowie Intermediate und Nebenprodukte der Guerbet-Reaktion als Edukte mit einem der vorher entwickelten aktiven Metallträgerkatalysatoren umgesetzt werden. Dadurch sollen Erkenntnisse zum Mechanismus und des Reaktionsnetzwerkes der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol gewonnen werden.

3. Theoretische Grundlagen

3.1. Katalyse

Die Katalyse ist eine Schlüsseltechnologie der chemischen Industrie, mit deren Hilfe ca. 75% aller Chemikalien weltweit hergestellt werden. Sie wird besonders in Prozessen im Bereich der Erdölverarbeitung und der Petrochemie eingesetzt und spielt zudem eine entscheidende Rolle im Umweltschutz zur Reduzierung von Emissionen, wie z.B. in der Autoabgasnachbehandlung. Alle industriell genutzten katalytischen Verfahren bedienen sich entweder der Biokatalyse (5%), der homogenen (15%) oder heterogenen Katalyse (80%). Als Katalysatoren werden hauptsächlich Feststoffe verwendet, wobei alleine 2008 heterogene Feststoffkatalysatoren im Wert von 10 Mrd. € verkauft wurden.^[13,17,18]

Die Ursprünge für das wissenschaftliche Konzept der Katalyse können auf J. Berzelius (1779-1848) zurückgeführt werden, der 1836 den Begriff „Katalyse“ (griechisch: Auflösung, Losbindung, Aufhebung) prägte.^[13] Anfang des 20. Jahrhunderts hat dann der Nobelpreisträger Wilhelm Ostwald eine auch heute noch gültige Definition des Begriffs „Katalyse“ gegeben: „Ein Katalysator ist ein Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne dabei selbst verbraucht zu werden und ohne die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts zu verändern“.^[19] Diese Aktivitätssteigerung wird dadurch erreicht, dass die Aktivierungsenergie gegenüber der unkatalysierten Reaktion abgesenkt wird. Eine weitere wichtige Eigenschaft eines Katalysators besteht in der Fähigkeit, von den verschiedenen thermodynamisch möglichen Reaktionen selektiv eine gewünschte zu beschleunigen.^[20] Nach dem derzeitigen Stand des Wissens handelt es sich bei der Katalyse um einen zyklischen Prozess, bei dem der Katalysator eine chemische Bindung mit den Reaktanden eingeht und intermediär ein Katalysator-Reaktand-Komplex entsteht. Nach der Bildung und Freisetzung der Produkte wird am Ende des Katalysezyklus der ursprüngliche Zustand des Katalysators wiederhergestellt. Dadurch ist es möglich, mit einer geringen Menge des Katalysators große Mengen eines gewünschten Produktes herzustellen. Theoretisch wird ein idealer Katalysator in einer katalytischen Reaktion nicht verbraucht, hingegen zeigt die Praxis, dass der Katalysator im Verlauf der katalytischen Reaktion chemisch verändert wird und somit an katalytischer Aktivität verliert.^[13,21] Daher müssen industriell genutzte Katalysatoren nach der sogenannten Standzeit, der Zeitraum in dem der Katalysator eine wirtschaftlich nutzbare Aktivität und Selektivität aufweist, regeneriert oder ausgetauscht werden.^[20]

3.2. Heterogene Katalyse

Die heterogene Katalyse ist das bedeutendste Teilgebiet der Katalyse, aus dem einige der größten industriellen Prozesse hervorgegangen sind. Unter anderem konnte mit Hilfe von heterogenen Feststoffkatalysatoren die Ammoniaksynthese nach Haber-Bosch mit N_2 und H_2 als Edukte entwickelt werden. Damit stand der Menschheit eine Stickstoffquelle für Düngemittel zur Verfügung, ohne die eine ausreichende Nahrungsversorgung der über 7 Milliarden zurzeit auf der Erde lebenden Menschen nicht möglich wäre. Im Jahr 2005 wurden 110 Millionen Tonnen Ammoniak produziert, wofür 1% des globalen Energieverbrauches aufgewendet wurde. Einige weitere Beispiele wichtiger heterogen katalysierter industrieller Prozesse sind in Tab. 1 aufgelistet.^[19,21]

Tab.1: Ausgewählte heterogen katalysierte industrielle Prozesse.^[19,21]

Prozess	Katalysator	Reaktanden	Produkte
Haber-Bosch	Fe_3O_4	H_2 , N_2	NH_3
Methanolsynthese	$\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$	CO , H_2 , CO_2	CH_3OH
Katalytisches Cracken	Zeolith	langkettige Alkane (C_{12+})	$\text{C}_7\text{-C}_9$ Alkane
Polymerisation	$\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	Ethylen	Polyethylen

Traditionell wurden Katalysatoren in homogene und heterogene Katalysatoren unterteilt, da diese unter Reaktionsbedingungen mit den Reaktanden in der gleichen Phase (homogen) oder in unterschiedlichen Phasen (heterogen) vorliegen können. Die meisten homogen katalysierten Prozesse werden dabei in der Flüssigphase durchgeführt. Dagegen handelt es sich bei einem heterogenen Katalysator in der Regel um einen Feststoff, der von einem gasförmigen oder flüssigen Fluid umströmt wird. Die größten Vorteile der heterogenen im Vergleich zur homogenen Katalyse bestehen in der einfachen sowie kostengünstigen Abtrennung und Wiederverwendung des Katalysators.^[22]

Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Arten der Katalyse lässt sich auf die katalytisch aktiven Zentren zurückführen. Kann bei einem homogenen Katalysator jede katalytische Einheit als ein aktives Zentrum für die Katalyse fungieren, so laufen die entscheidenden Vorgänge bei heterogenen Katalysatoren nur an der Oberfläche des Festkörpers ab. Aus diesem Grund weisen homogene Katalysatoren im Allgemeinen eine höhere Aktivität und Selektivität im Vergleich zu heterogenen Katalysatoren auf. Dennoch überwiegen die Vorteile von heterogenen Katalysatoren und daher werden sie in industriellen Prozessen bevorzugt eingesetzt.^[18,19]

Bei heterogen katalysierten Prozessen bestimmt die Festkörperoberfläche maßgeblich die für einen Katalysator wesentlichen Leistungsmerkmale, wie Aktivität, Selektivität oder Standzeit. Für viele katalytische Prozesse an heterogenen Katalysatoren wird angenommen, dass diese an niedrig koordinierten Oberflächenatomen ablaufen. Die niedrige Koordination dieser Atome resultiert dabei aus den Strukturdefekten, wie z.B. Stufen, Ecken oder Kanten, der

heterogenen Katalysatoroberfläche. Die Oberflächenstruktur kann sich aber auch während einer katalytischen Reaktion durch Wechselwirkungen mit adsorbierten Molekülen, z.B. den Reaktanden, verändern. Ein fester Katalysator ist somit ein hochkomplexes System, aufgrund dessen die heterogene Katalyse heute noch eine eher empirische anstatt exakte Wissenschaft ist.^[19] Trotz einer Fülle von verschiedenen modernen Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung von Feststoffen existieren noch viele Unsicherheiten bezüglich der Reaktionsmechanismen von heterogenen Katalysatoren, wodurch eine gezielte Katalysatorentwicklung mit enormen Schwierigkeiten verbunden ist.^[23,24]

Neben der eigentlichen chemischen Reaktion an der Katalysatoroberfläche sind auch physikalische Reaktionsschritte, wie Adsorptions-, Desorptions- und Diffusionsprozesse, für die Gesamtreaktion bei der heterogenen Katalyse von Bedeutung. Die einzelnen Teilschritte sind in Abb. 3 exemplarisch für poröse Feststoffe dargestellt.

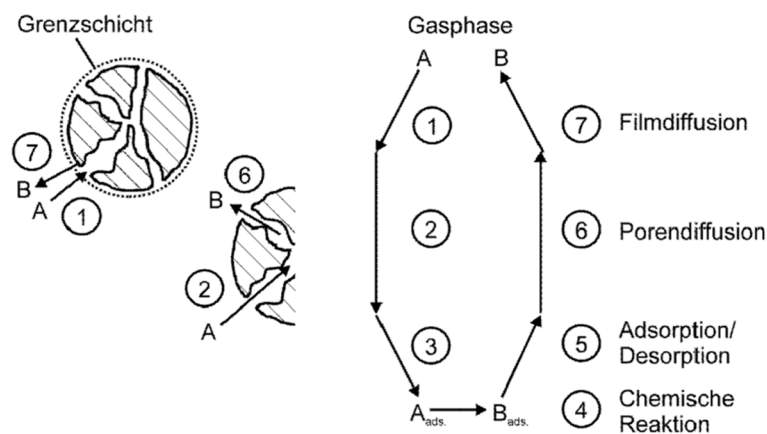


Abb. 3: Teilschritte der Gesamtreaktion an porösen Feststoffen in der heterogenen Katalyse.^[18]

- 1) Diffusion der Edukte durch die Grenzschicht zwischen Fluid und Katalysator (Filmdiffusion)
- 2) Diffusion der Edukte durch die Poren in das Innere des Katalysatorkorns (Porendiffusion)
- 3) Adsorption der Edukte an aktive Zentren der inneren Oberfläche
- 4) Chemische Reaktion im adsorbierten Zustand
- 5) Desorption der Produkte von der inneren Oberfläche
- 6) Diffusion der Produkte durch die Poren an die äußere Oberfläche des Katalysatorkorns (Porendiffusion)
- 7) Diffusion der Produkte durch die Grenzschicht des Katalysatorkorns (Filmdiffusion)

3.3. Katalysatordesaktivierung

Wie schon in 2.1. angesprochen kommt es bei katalytischen Prozessen zu Desaktivierungsprozessen am Katalysator, wodurch dieser an Aktivität verliert. Der Verlust von Aktivität wird zusätzlich oft von einer Veränderung der Produktselektivitäten begleitet. Die Standzeiten von Katalysatoren liegen dabei zwischen wenigen Sekunden, z.B. beim katalytischen Cracken schwerer Erdölfraktionen (FCC-Verfahren), und mehreren Jahren (Ammoniaksynthese).

In der Betriebspraxis gibt es keinen beliebig stabilen Katalysator, wofür mehrere Ursachen verantwortlich sein können:

- Vergiftung des Katalysators (z.B. mit H_2S , Pb, Hg)
- Ablagerungen blockieren die aktiven Zentren und verändern die Porenstruktur
- Sinterung des Katalysators führt zu einer Veränderung der Kristallstruktur und damit zum Verlust von katalytisch aktiver Oberfläche
- Verlust von Katalysator über die Dampfphase (z.B. Bildung von flüchtigen Metallcarbonylen mit CO)

Die Lebensdauer eines Katalysators ist für einen industriellen Prozess von entscheidender Bedeutung und kurze Standzeiten haben hohe Betriebskosten zur Folge. Daher ist es wichtig die Desaktivierungsmechanismen einer katalytischen Reaktion aufzuklären, um dann gezielte Maßnahmen zur Verringerung der Desaktivierung zu treffen.^[13,25]

3.4. Katalysatoreigenschaften

Für einen industriell nutzbaren Katalysator spielt eine Reihe von verschiedenen Eigenschaften eine große Rolle. Zum einen soll ein guter Katalysator eine hohe Aktivität aufweisen, die ein kleines Reaktorvolumen, kurze Reaktionszeiten und milde Reaktionsbedingungen möglich macht. Zum anderen ist es oft noch wichtiger hohe Selektivitäten zum gewünschten Produkt, besonders bei komplexen Reaktionen, anstatt einer hohen Aktivität zu erreichen. Außerdem sollte ein Katalysator die Aktivität und Selektivität über einen längeren Zeitraum aufrechterhalten (Lebensdauer). Weitere wichtige Eigenschaften eines industriellen Katalysators fasst Abb. 4 zusammen.^[13,25,26]

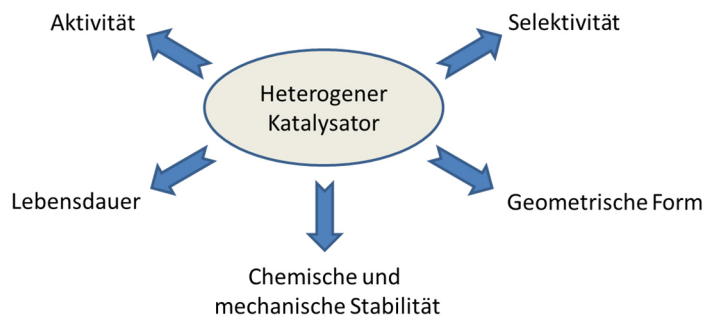


Abb. 4: Wichtige Eigenschaften von industriellen Katalysatoren (adaptiert nach [13])

Die Katalysatoreigenschaften können von verschiedenen Faktoren beeinflusst werden, wie z.B.:

- aktive Phase (Metall, Metalloxid...)
- Trägermaterial (Textur...)
- Reaktionsumgebung (Lösungsmittel...)
- Promotoren (anorganisch, organisch...)
- Inhibitoren

Dabei können sich die Katalysatoreigenschaften durch jeden Prozess verändern, der die Katalysatoroberfläche beeinflusst.^[13]

3.5. Klassifizierung von heterogenen Katalysatoren

Feststoffe können sowohl in kompakter, d.h. porenfreier, als auch poröser Form vorliegen. Der Unterschied zwischen den beiden Formen besteht in der für die katalytische Reaktion zur Verfügung stehenden spezifischen Oberfläche, die für kompakte im Allgemeinen unter $1 \text{ m}^2/\text{g}$ und für poröse Feststoffe aufgrund ihrer zusätzlichen inneren Oberfläche zwischen 100 bis $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ liegt. Aus diesem Grund werden kompakte Feststoffe nur selten als Katalysatoren eingesetzt und besonders in Reaktionen, bei denen die Filmdiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.^[18]

Die porösen Feststoffkatalysatoren werden nochmal in die sogenannten Voll- und Trägerkatalysatoren aufgeteilt (Abb. 5), um zwischen der Verteilung der katalytischen Aktivkomponente zu differenzieren. Denn diese kann entweder die gesamte feste Materie des Katalysators einnehmen (Vollkatalysator) oder sich fein verteilt, z.B. als Edelmetall, in den Poren des Feststoffes befinden (Trägerkatalysator).^[17,18]

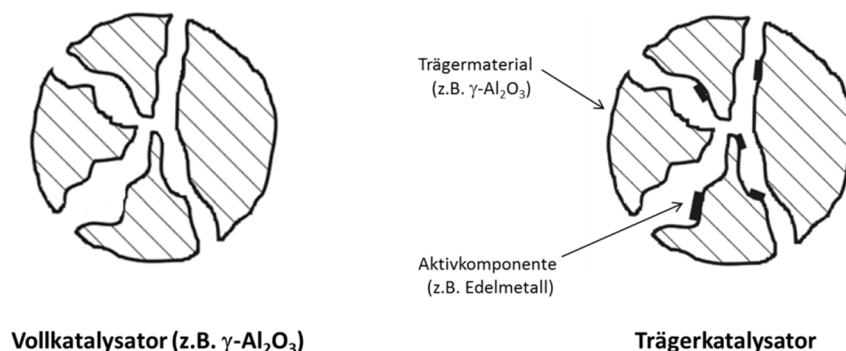


Abb. 5: Klassifizierung von porösen Katalysatoren; **links:** Vollkatalysator; **rechts:** Trägerkatalysator (adaptiert nach [18]).

Durch die feine Verteilung der Aktivkomponente wird die große spezifische Oberfläche des Trägermaterials ausgenutzt und kostspielige Aktivkomponenten (wie z.B. Edelmetalle) stehen mit einer großen Anzahl von Atomen an der Feststoffoberfläche für die Reaktion zur Verfügung. Dabei kann sich das poröse Trägermaterial in der katalytischen Reaktion völlig inert verhalten, aber auch eine entscheidende Rolle in dem katalytischen Zyklus einnehmen. Zum Beispiel werden beim Hydrocracken von schweren Erdölfraktionen bifunktionale poröse Metallträgerkatalysatoren verwendet, bei denen das Trägermaterial die Spaltung der langkettigen Alkane ermöglicht und das Metall als Hydrier- bzw. Dehydrierkomponente fungiert. Eine weitere Klassifizierung von Feststoffkatalysatoren erfolgt über die chemische Natur der Aktivkomponente. Hierbei zählen Metalle, Oxide, Sulfide sowie feste Säuren und Basen zu den wichtigsten Katalysatorklassen.^[14,18,27]

3.6. Feste Säure- und Basenkatalysatoren

Säure- und basenkatalysierte Umsetzungen zählen zu den wichtigsten heterogen-katalysierten Reaktionen. Diese Reaktionen werden durch Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen den Reaktanden und dem Katalysator initiiert, worauf der Katalysezyklus folgt. In säure-katalysierten Umsetzungen verhält sich der Katalysator als eine Säure gegenüber den Reaktanden und bei basen-katalysierten fungiert der Katalysator als Base.^[28] Im Allgemeinen handelt es sich bei Feststoffsäuren und -basen um amorphe oder kristalline Oxide, die sowohl Hydroxy-Gruppen (saure oder basische Brønsted-Zentren), koordinativ ungesättigte Kationen (Lewis-Säurezentren) und Anionen (Lewis-Basenzentren) auf ihrer Feststoffoberfläche aufweisen. Abhängig von der chemischen Zusammensetzung, der Struktur und dem vorherrschenden Bindungscharakter der Feststoffe können entweder die basischen oder sauren Eigenschaften überwiegen. Die relative Dichte der verschiedenen Säure- und Basenzentren (Lewis- und Brønstedzentren) hängt wiederum mit dem Zustand der Hydroxylierung bzw. Hydratisierung der Feststoffoberfläche unter Reaktionsbedingungen zusammen.^[29]

Obwohl die Säure-Base-Katalyse ein verbundenes Konzept darstellt, wurden saure Feststoffkatalysatoren, wie z.B. Zeolithe (Alumosilikate), aufgrund ihrer Bedeutung für die

Erdölraffination und der Petrochemie im Vergleich zu Feststoffbasen viel umfassender studiert. In Untersuchungen der beim Erdölcracken verwendeten Katalysatoren in der Mitte des 20. Jahrhunderts konnte festgestellt werden, dass der Crackprozess an den sauren Zentren der Katalysatoren abläuft. Folglich wurden die Bildung von sauren Zentren auf Feststoffen und ihre Charakterisierung durch physikochemische Methoden intensiv erforscht. Erst mehr als zwei Jahrzehnte später konnten Feststoffe mit basischen Oberflächeneigenschaften durch eine geeignete Vorbehandlungstemperatur ($> 450^{\circ}\text{C}$) hergestellt werden, die auch eine hohe Aktivität in basen-katalysierten Reaktionen aufweisen.^[28,30]

Der Großteil der Prozesse im Bereich der Erdölraffination und Petrochemie verwendet saure Feststoffkatalysatoren, wodurch diese in den letzten Jahrzehnten aus ökonomischen Gründen konstant weiterentwickelt wurden und dafür intensiv erforscht wurden. Dieser Umstand spiegelt sich auch in einer Studie von Tanabe et al. wieder, in der 127 industriell umgesetzte heterogen-katalysierte Prozesse untersucht wurden. Von den insgesamt 127 Prozessen wurden 81% durch Feststoffsäuren, 8% durch Feststoffbasen und 11% durch Säure-Base-Katalysatoren katalysiert.^[31]

Eine Übersicht einiger ausgewählter Klassen von Feststoffsäuren und -basen ist in Tab. 2 aufgelistet.

Tab. 2: Ausgewählte Klassen von Feststoffsäuren und -basen.^[13,30]

Feststoffsäuren	Feststoffbasen
Oxide (Al_2O_3 , SiO_2 , TeO_2)	Metalloxide (MgO , TiO_2)
Mischoxide ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, Heteropolysäuren)	Phosphate (Hydroxyapatite, K_3PO_4)
Mineralsäuren auf Trägermaterialien ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$)	Tonminerale (Hydrotalcite)
Kationentauscher	Anionentauscher
Zeolithe (H-Form)	Zeolithe (Na-Form)
Supersäuren (ZrO_2 mit H_2SO_4 behandelt)	Superbasen (Na dotiertes MgO)

3.6.1. Feststoffsäuren

Feststoffsäuren katalysieren eine Reihe von industriell wichtigen Prozessen, wie z.B. die Dehydratisierung von Alkoholen, die Hydratisierung von Olefinen und das katalytische Cracken von langkettigen Alkanen.^[32] Die für diese Reaktionen erforderlichen sauren Eigenschaften der Katalysatoroberfläche lassen sich auf protische Brønsted- und aprotische Lewis-Zentren zurückführen. Dabei fungieren die Brønsted-Zentren als Protonendonoren und die Lewis-Zentren als Elektronenpaarakzeptoren, die Nukleophile binden können. Zum Beispiel handelt es sich bei den aktiven Zentren für die Polymerisation von Olefinen hauptsächlich um saure Brønsted-Zentren und bei der Zersetzung von Isobutan um saure Lewis-Zentren. Aber nicht nur die Art, sondern auch die Stärke und die Anzahl der Säurezentren spielt in säure-katalysierten Reaktionen eine entscheidende Rolle. So sind für Hydrolyse-Reaktionen mittelstarke Säurezentren besonders wichtig und für elektrophile

Additionen von Alkoholen oder Wasser an Olefinen werden starke Säurezentren benötigt. Für hohe Produktselektivitäten in säure-katalysierte Reaktionen ist somit eine Fein-abstimmung der Art, Stärke und Anzahl der Säurezentren von entscheidender Bedeutung.^[13,32]

Die Feinabstimmung der Art, Stärke und Anzahl der Säurezentren für eine säure-katalysierte Reaktion kann unter anderem durch eine Kalzinierung der Festoffsäure erfolgen. Bei einer Temperatur von $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist z.B. die Katalysatoroberfläche von Al_2O_3 komplett hydratisiert und die OH-Gruppen fungieren als schwache Brønsted-Zentren. Mit Kalzinierungs-temperaturen über $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird die Oberfläche sukzessiv dehydratisiert und es entstehen koordinativ ungesättigte saure Lewis-Zentren als Al^{3+} -Ionen. Bei einer Temperatur von $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist die Al_2O_3 -Oberfläche vollständig dehydratisiert und es liegen nur noch Lewis-Zentren vor.^[13]

3.6.2. Feststoffbasen

Feststoffbasen werden nur in wenigen industriellen Prozessen eingesetzt, wie z.B. die Superbase $\text{K/KOH/Al}_2\text{O}_3$ in der Alkylierung von Cumen mit Ethylen zu *t*-Amylbenzol.^[31] Dennoch werden eine Vielzahl von Reaktionen von Feststoffbasen katalysiert, wozu unter anderem die Isomerisierung und Hydrierung von Olefinen, die Dehydrierung von Alkoholen und die Aldoladdition bzw. Aldolkondensation zählen.^[30] Bei den festen Basenkatalysatoren handelt es sich immer um Metalloxide, deren basische Eigenschaften auf Sauerstoffatome an der Feststoffoberfläche zurückzuführen sind. Diese können an der Oberfläche sowohl als OH^- -(Brønsted-Zentren) als auch O^{2-} -(Lewis-Zentren) Anionen vorliegen und aufgrund ihrer freien Elektronenpaare mit Elektrophilen wechselwirken.^[28]

Vor 1970 wurden Katalysatoren in der Regel mit geringen Temperaturen von $\leq 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorbehandelt, bei denen die Feststoffoberfläche mit O_2 , CO_2 , H_2O und anderen Molekülen bedeckt war. Dadurch waren die basischen Zentren blockiert und viele Katalysatoren zeigten keine Aktivität in Basen-katalysierten Reaktionen. Erst die Vorbehandlung von basischen Materialien, wie z.B. MgO oder CaO , mit höheren Temperaturen generiert die benötigten aktiven basischen Zentren auf der Feststoffoberfläche. Dabei korreliert die dafür erforderliche Vorbehandlungstemperatur mit der Zersetzungstemperatur der auf den basischen Zentren adsorbierten Spezies. Die Art der gebildeten Basenzentren wird durch die Temperatur der Vorbehandlung bestimmt. Wenn die Temperatur erhöht wird, so desorbieren schrittweise die auf der Oberfläche adsorbierten Moleküle in Abhängigkeit der Stärke ihrer Wechselwirkungen mit den Oberflächenzentren. Moleküle mit schwacher Wechselwirkung werden bei niedrigen Temperaturen und Moleküle mit einer starken Wechselwirkung bei höheren Temperaturen desorbiert. Mit höherer Vorbehandlungs-temperatur treten zusätzlich auch Umlagerungen der Feststoffoberfläche auf, die wiederum komplexe Auswirkungen auf die Art und Anzahl der Basenzentren haben können.^[28,30]

Für die Feststoffbase MgO wurde von Coluccia et al. ein Oberflächenmodell postuliert, dass in Abb. 6 dargestellt ist. Mit diesem Modell ist es möglich, die Veränderung der Basenzentren

auf der Feststoffoberfläche durch eine steigende Vorbehandlungstemperatur zu erklären. Denn wie aus Abb. 6 zu entnehmen ist, liegen mehrere Arten von Mg-O-Ionenpaaren unterschiedlicher Koordination auf der MgO Oberfläche vor. Ionenpaare mit geringerer Koordinationszahl, z.B. an Ecken oder Kanten, zeigen eine hohe Reaktivität und adsorbieren Spezies wie CO_2 und H_2O am stärksten. Dadurch wird auch deutlich, dass zur Freilegung dieser Ionenpaare im Vergleich zu Ionenpaaren mit höherer Koordinationszahl eine höhere Vorbehandlungstemperatur benötigt wird. Obwohl das Modell für MgO entwickelt wurde, kann es auch auf andere Metalloxide übertragen werden.^[30]

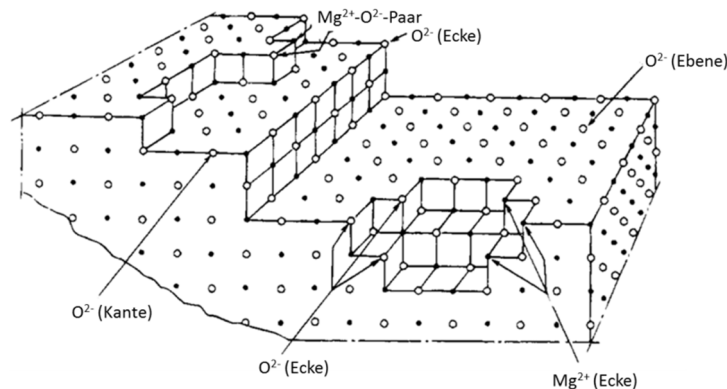


Abb. 6: Schematische Darstellung der postulierten MgO Oberfläche (adaptiert nach [30]).

3.7. Bifunktionalität

Bifunktionalität ist ein wichtiges Konzept, um die Rolle von Säure- und Basenzentren auf Feststoffoberflächen zu verstehen. Denn beide Arten von Zentren liegen immer als konjugiertes Säure-Base-Paar vor und treten nicht gesondert voneinander auf. Auch nicht bei klassischen Feststoffsäuren (z.B. Zeolithe) oder -basen (z.B. MgO), bei denen aber jeweils die Säure- bzw. Basenzentren dominieren. Häufig beruht aber die katalytische Aktivität eines Katalysators sowohl auf sauren als auch basischen Zentren, womit eine bifunktionaler Katalysator vorliegt. Die beiden katalytisch aktiven Zentren können in einer chemischen Reaktion an Feststoffoberflächen entweder sukzessiv oder simultan mit den eingesetzten Substraten wechselwirken. Bei den simultanen Wechselwirkungen wird zusätzlich darin unterschieden, ob die Säure- und Basenzentren mit dem gleichen Substratmolekül oder mit unterschiedlichen wechselwirken.^[33,34]

Ein Beispiel für eine simultane Wechselwirkung ist die Dehydrierung von Butanol mit $\text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$, die an einem Säure- und Basenzentrum mit einem konzertierten Mechanismus abläuft (Abb. 7). Beide Zentren wechselwirken gleichzeitig mit dem Substratmolekül Butanol und teilen sich somit gemeinsam eine katalytische Funktion.

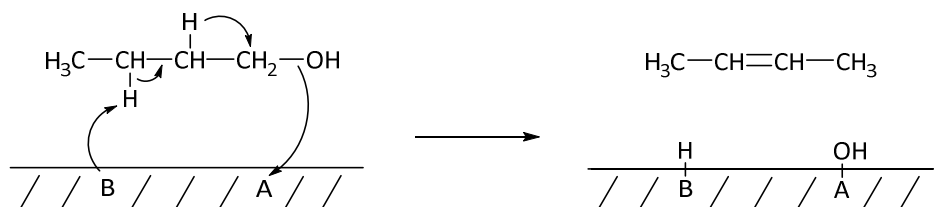


Abb. 7: Konzertierter Mechanismus der Dehydrierung von Butanol mit $\text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$.^[33]

Dagegen wird in der Tishchenko-Reaktion von Benzaldehyd an CaO , simultan aber unabhängig voneinander, ein Molekül Benzaldehyd von einem basischen O^{2-} -Anion zum Intermediat (I) und ein anderes Molekül an einem Lewis-sauren Ca^{2+} -Kation zu (II) umgesetzt (Abb. 8). Anschließend reagieren die beiden Intermediate (I) und (II) in Folgereaktionen zum Endprodukt Benzylbenzoat.^[33]

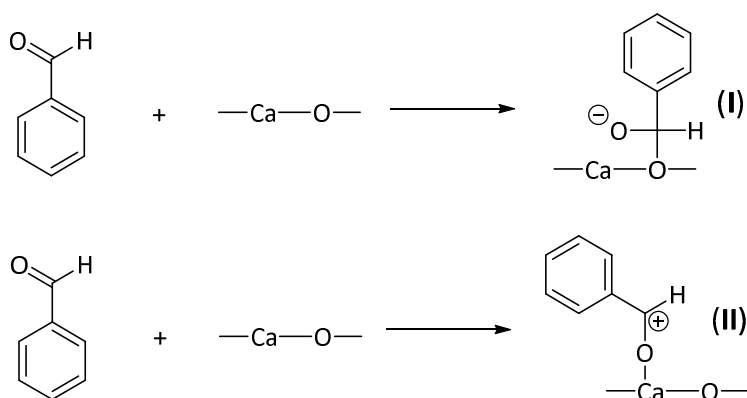


Abb. 8: Aktivierung von Benzaldehyd für die Tishchenko-Reaktion mit CaO .^[33]

Ein Beispiel für eine katalytische Reaktion mit einer sukzessiven Bifunktionalität ist die Reaktion von Adipinsäure an Alkalimetall dotierten ZrO_2 - oder TiO_2 -Katalysatoren. Dabei reagiert die Adipinsäure unter Basenkatalyse in einer Claisen-ähnlichen Kondensation zunächst zu einer Ketocarbonsäure, die dann säurekatalysiert zum Cyclopentanon umgesetzt wird (Abb. 9).^[33]

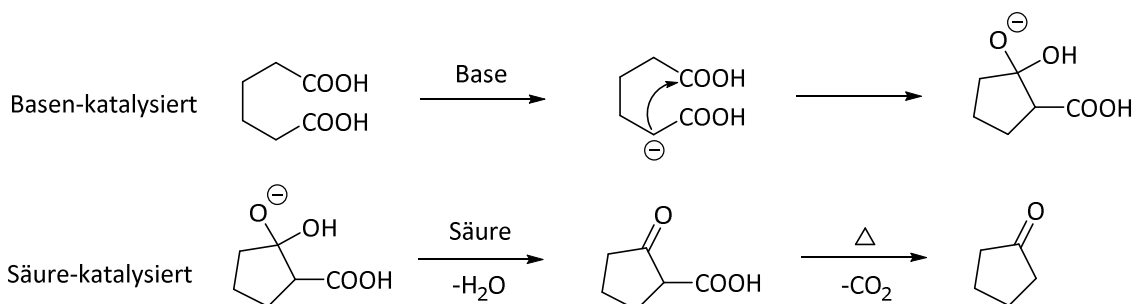


Abb. 9: Mechanismus der Reaktion von Adipinsäure zu Cyclopentanon an Alkalimetall dotierten ZrO_2 oder TiO_2 .^[33]

Die Bifunktionalität eines Katalysators beschränkt sich nicht nur auf Säure-Base-Paare, sondern es können auch andere Zentren auf der Oberfläche, wie z.B. Metallatome, in einer Reaktion katalytisch aktiv sein. So werden bei der industriellen MIBK- (Methylisobutylketon) Synthese ausgehend von Aceton bifunktionale Katalysatoren eingesetzt, die sich aus einem Metall und einer Feststoffsäure zusammensetzen. Im ersten Schritt der Reaktion kondensieren zwei Acetonmoleküle an den Säurezentren der Feststoffsäure zum Intermediat Mesityloxid, dass anschließend an den Metallatomen mit H_2 zu MIBK hydriert wird.^[35]

3.8. Katalysatorherstellung

Prinzipiell können in der Natur vorkommende Feststoffe eine Aktivität in einer chemischen Reaktion als heterogener Katalysator aufweisen. Dennoch haben mehr als 100 Jahre intensiver Forschung im Bereich der Katalyse gezeigt, dass in den meisten Fällen synthetische Materialien als Katalysatoren geeigneter sind. Zum einen ist ihre Herstellung reproduzierbar und zum anderen können die Oberflächeneigenschaften über das Herstellungsverfahren verändert werden.^[14]

Die Herstellung eines Katalysators besteht aus einer Reihe von unterschiedlichen und komplexen Schritten, von denen viele auch heute noch nicht vollständig verstanden sind. Daher können sich schon geringe Veränderungen der Syntheseprozedur drastisch auf die katalytischen Eigenschaften eines Katalysators auswirken. Dabei stellen die Fällungsmethode und die sogenannte Imprägnierung die Extremfälle klassischer Herstellungsverfahren für Katalysatoren dar. In der Fällungsmethode wird ein Feststoff durch Vermischung von geeigneten Reaktanden aus einer Lösung ausgefällt und in nachfolgenden Schritten in den aktiven Katalysator überführt. Dagegen wird bei der Imprägnierung ein vorgeformter Feststoff als Trägermaterial verwendet, auf dem dann das katalytisch aktive Material aufgebracht wird.^[36]

3.8.1. Fällung

Eine wichtige Methode zur Herstellung von Katalysatoren oder Trägermaterialien stellt die Fällungsmethode dar. Die Fällung erfolgt hierbei im Allgemeinen in wässriger Lösung durch eine kontrollierte Zugabe eines Fällungsreagenzes, wie z.B. einer Säure oder Base. Nach Ausfällung des Feststoffes wird dieser dann abfiltriert und durch eine nachfolgende thermische Behandlung unter kontrollierten Bedingungen in den aktiven Katalysator überführt.^[18,36]

In fast allen Fällungsprozessen bildet sich der Feststoff aufgrund von zwei elementaren Prozessen, die entweder simultan oder sukzessiv ablaufen: (1) Keimbildung und (2)

Agglomeration der Feststoffpartikel. Unter anderem können Faktoren wie z.B. die Temperatur, der pH-Wert, eine Übersättigung oder Verunreinigungen einen großen Einfluss auf die Fällung haben. Daher bestimmt die Wahl der Fällungsbedingungen maßgeblich die Eigenschaften des aktiven Katalysators.^[36]

Für die Herstellung von Metallträgerkatalysatoren durch eine Auffällung des Metalls auf ein Trägermaterial hat sich die deposition-precipitation (DP) Methode bewährt. Dabei laufen zwei unterschiedliche Prozesse ab: **(A)** Fällung des Metallvorläufers aus der Lösung und **(B)** Wechselwirkung des Vorläufers mit der Oberfläche des Trägermaterials. Üblicherweise ist das Trägermaterial in einer Lösung des zu fällenden Metallvorläufers suspendiert und die Fällung erfolgt durch die Erhöhung des pH-Wertes. Häufig werden Metalloxide als Trägermaterialien eingesetzt, bei denen die Oberfläche in wässriger Lösung mit Hydroxylgruppen bedeckt ist und diese sich in Abhängigkeit des pH-Wertes der umgebenden Lösung als Brønsted-Säuren oder -Basen verhalten. Die Oberfläche ist somit entweder negativ oder positiv polarisiert, wodurch entweder Anionen oder Kationen auf dem Trägermaterial adsorbieren. Eine hohe Dispersion und homogene Verteilung des Metalls wird dann erreicht, wenn die OH-Gruppen direkt mit den Metallionen wechselwirken.^[27,37,38]

Tab. 3 listet einige ausgewählte industriell bedeutende Katalysatoren auf, die durch einen Fällungsprozess hergestellt wurden.^[14,18]

Tab. 3: Industrielle Nutzung einiger ausgewählter Katalysatoren, die durch Fällung hergestellt wurden.^[14,18]

Katalysator	Industrielle Nutzung
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Claus-Prozess
Fe_2O_3	Fischer-Tropsch Synthese
$\text{Cu-ZnO/Al}_2\text{O}_3$	Methanolsynthese
$\text{BiO}_2\text{-MoO}_3$	Selektivoxidation von Propen zu Acrolein

3.8.2. Imprägnierung

Die Imprägnierung ist die wichtigste Methode zur Herstellung von Metallträger-katalysatoren. Dabei wird ein bestimmtes Volumen einer Lösung mit der Aktivkomponente oder des katalytischen Vorläufers in Kontakt mit dem Trägermaterial gebracht, wodurch diese auf der Oberfläche adsorbieren. In einem nachfolgenden Schritt wird der Feststoff getrocknet, um das Lösungsmittel zu entfernen, und gegebenenfalls reduziert. Imprägnierungen werden in Abhängigkeit des Volumens der Imprägnierlösung in die Nassimprägnierung und die incipient-wetness („beginnende Feuchte“; IW) Methode unterteilt. Bei der Nassimprägnierung wird ein Überschuss an Lösungsmittel in Relation zum Trägermaterial eingesetzt, hingegen entspricht das Volumen der Imprägnierlösung bei der IW-Methode annähernd dem Porenvolumen des Trägermaterials. Die vorherrschenden Triebkräfte des Stofftransportes in die Poren des Trägermaterials sind entweder Diffusion (Nassimprägnierung) oder Kapillarkräfte (IW). Im Vergleich zur IW-Methode sind die Imprägnierungszeiten bei der Nassimprägnierung sehr lang

und liegen bei industriellen Herstellungsverfahren bei ca. 10 h. Daher wird zur Synthese von industriellen Katalysatoren die Diffusionsimprägnierung kaum angewendet. Industriell bedeutende Katalysatoren, die durch die Imprägnierung hergestellt werden, sind z.B. CoO-MoO₃/γ-Al₂O₃ für die Entschwefelung von Erdölfraktionen und Pt-Re/γ-Al₂O₃ für das katalytische Reformieren von Schwerbenzin.^[18,37]

3.9. Heterogene Katalyse in einer biobasierten Industrie

Vor dem 20. Jahrhundert wurde für die Produktion von Energie und Chemikalien hauptsächlich Biomasse verwendet. Diese wurde im Zuge der industriellen Revolution und des beginnenden Ölzeitalters durch nicht-erneuerbare Ressourcen, wie z.B. Kohle, Erdöl und Erdgas, ersetzt. Als Schlüsseltechnologie hat sich dabei die heterogene Katalyse herausgestellt, mit der es überhaupt erst möglich war, fossile Rohstoffe in großen Mengen zu Treibstoffen und Bulkchemikalien umzusetzen. Nach dem zweiten Weltkrieg setzte sich dann das Erdöl gegenüber den anderen fossilen Ressourcen durch, das in sogenannten Erdölraffinerien zunächst destillativ in mehrere Erdölfraktionen aufgetrennt wurde. Anschließend wurden die Fraktionen entweder zu Treibstoffen oder Chemikalien veredelt. Aufgrund der großen Bedeutung des Erdöls wurden die Chemie des Erdöls und die heterogen-katalytischen Prozesse in Erdölraffinerien intensiv erforscht und konstant weiterentwickelt. Die Prozesstechnologie und die eingesetzten Katalysatoren sind dadurch in einem Maße ausgereift, indem es kaum Spielraum für weitere Verbesserungen gibt.^[39]

In der letzten Zeit haben das Interesse an und die Erforschung von Biomasse als Kohlenstoffquelle zur Produktion von Treibstoffen und Chemikalien wieder zugenommen. Gründe hierfür sind unter anderem die mittelfristig endlichen Erdölreserven, aber auch die durch die chemische und Erdölindustrie verursachten Umweltprobleme. Nicht nur Universitäten sondern auch die chemische Industrie streben intensiv danach, neue Prozesse und Technologien zur Herstellung von biobasierten Treibstoffen und Chemikalien zu entwickeln, die sowohl ökonomisch als auch nachhaltig sind. Diese sollen dann in Anlehnung an Erdölraffinerien als Basis für sogenannten Bioraffinerien dienen.^[8]

Im Gegensatz zu Chemikalien handelt es sich bei Treibstoffen um hochvolumige Produkte mit geringer Wertigkeit. Dadurch stellt die Entwicklung neuer Prozesse zur Herstellung von Treibstoffen ausgehend von Biomasse viel mehr eine energetische und ökologische Notwendigkeit als eine ökonomische Chance dar. Auch wenn nur ein kleiner Teil des Erdöls zu Chemikalien weiterverarbeitet wird, könnten mit Hilfe von effizienten Prozessen biobasierte Chemikalien mit petrochemischen ökonomisch konkurrieren.^[8,39]

3.10. Stoffliche und energetische Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen

Unter dem Begriff „nachwachsende Rohstoffe“ wird der Teil der Biomasse verstanden, der alle biogenen organischen Stoffe pflanzlicher oder tierischer Herkunft beinhaltet, die nicht als Nahrungs- und Futtermittel, sondern als Rohstoffe entweder stofflich oder energetisch genutzt werden.^[40] Im Vergleich zur energetischen Nutzung nachwachsender Rohstoffe, z.B. als Biogas, erreicht die stoffliche Nutzung, bezogen auf die eingesetzte Biomasse, eine höhere Wertschöpfung und Beschäftigung. Zusätzlich weist sie eine größere Verarbeitungstiefe auf und hat die Möglichkeit der Koppel- und Kaskadennutzung.^[5]

Die stoffliche Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen wird im Vergleich zur Nutzung von fossilen Rohstoffen mit einer Reihe von Vorteilen in Verbindung gebracht:^[40]

- Ersatz von endlichen und nicht erneuerbaren Rohstoffen
- Abbau von Importabhängigkeiten (z.B. von Erdöl) durch Anbau von nachwachsenden Rohstoffen im Inland
- Nahezu neutrale CO₂-Bilanz
- Hohes Innovationspotential bei Produktentwicklungen aus nachwachsenden Rohstoffen

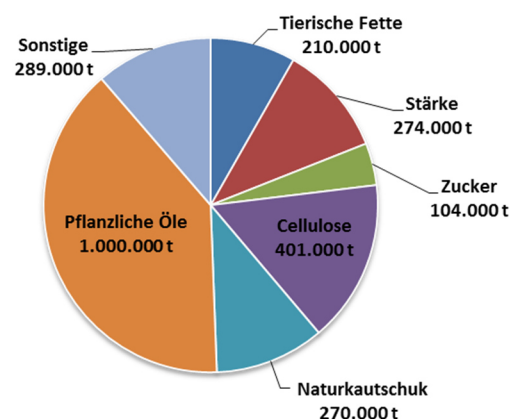


Abb. 10: Nutzung nachwachsender Rohstoffe in Deutschland (2011, adaptiert nach ^[41]).

In Deutschland wurden 2011 von der chemischen Industrie 2,7 Mio. t (13% des Rohstoffverbrauchs) nachwachsender Rohstoffe zu verschiedenen Produkten, wie z.B. Tensiden, Schmierstoffen, biobasierten Kunststoffen und Ethanol, umgesetzt (Abb. 10). Zu den verarbeiteten nachwachsenden Rohstoffen zählten unter anderem pflanzliche Öle (1 Mio. t), Cellulose (0,4 Mio. t), Stärke (0,27 Mio. t) und Zucker (0,1 Mio. t).^[41]

Obwohl in den letzten Jahren aufgrund des Einsatzes innovativer Techniken, wie z.B. dem Fracking, vorher unzugängliche Lagerstätten für Erdöl und Erdgas (Ölschiefer, Schiefergas) erschlossen werden konnten, bleiben die fossilen Rohstoffe mittelfristig endlich.^[42] Eine seit 2005 kontinuierlich abnehmende Förderung von Erdöl aus konventionellen Lagerstätten spiegelt diese Tatsache wieder.^[43]

3.11. Wandel der Rohstoffbasis der chemischen Industrie

Für den Wandel zu einer chemischen Industrie, basierend auf Biomasse als Rohstoffquelle, werden sogenannte Plattformchemikalien gesucht, mit denen es möglich ist, sich in die schon bestehende Wertschöpfungskette der petrochemischen Industrie einzuklinken (vgl. Abb. 2). Dadurch könnten schon vorhandene ausgereifte Verarbeitungstechnologien und Infrastrukturen genutzt werden. Außerdem müsste mit dieser Strategie kein neuer Markt für neue biobasierte Chemikalien erschlossen werden.^[6]

Im Jahr 2004 wurden vom US Department of Energy (DOE) in einer Studie 15 Zielchemikalien identifiziert, die für eine Kohlenhydrat-basierte Bioraffinerie in Frage kommen könnten. Bozell und Petersen aktualisierten 2010 die Liste dieser Zielchemikalien und bewerteten viele der Chemikalien neu (Tab. 4).^[44]

Tab. 4: Potentielle biobasierte Zielchemikalien einer Bioraffinerie (HMF: Hydroxymethylfurfural; FDCA: Furandicarbonsäure).^[44]

Chemikalie	Plattformpotential	Etablierte kommerzielle Produktion
Ethanol	+++	+++
Furfural	+	+++
HMF	++	+
FDCA	++	+
Glycerin	+++	+++
Isopren	+	+
Biokohlenwasserstoffe	+	+
Milchsäure	++	+
Bernsteinsäure	+++	+
Levulinsäure	+++	+
Sorbit	+++	+++
Xylitol	+++	++

Insbesondere Ethanol wurde von Bozell und Petersen aufgrund der hohen jährlichen Produktionsmenge, neuesten Technologieentwicklungen und der kommerziellen Umsetzungen von Prozessen zur Herstellung von Chemikalien aus Ethanol hervorgehoben.^[44]

3.12. Bioethanol

Bioethanol wird derzeit fermentativ mit Hefen im wichtigsten und größten biotechnologischen Prozess der Welt aus Kohlenhydraten, wie Zucker und Stärke, hergestellt. Allein in den letzten 8 Jahren stieg die weltweite Produktion von Bioethanol von 24 auf 85 Mio. t/a im Jahr 2014. Der Motor dieses Wachstums ist die Verwendung von Bioethanol als Kraftstoffzusatz, der inzwischen 90% der weltweit produzierten Biotreibstoffe ausmacht.^[8, 45] Weiterhin findet es industriell Verwendung als Lösungsmittel und in der Herstellung von alkoholischen Getränken.

Aufgrund des effizienten Produktionsprozesses, der großen Produktionsmengen und des damit verbundenen relativ niedrigen Preises stellt Bioethanol eine interessante Ausgangsverbindung für die Herstellung von Bulkchemikalien und Commodities dar. So könnte Bioethanol zu einer Reihe von wichtigen Petrochemikalien, wie z.B. Ethylen (136,2 Mio t/a), 1,3-Butadien (12,2 Mio t/a), Essigsäure (11,3 Mio t/a) und Ethylacetat (1,7 Mio t/a), mittels chemischen oder biotechnologischen Prozessen umgesetzt werden (Abb. 11).^[46] Zurzeit werden bereits Ethylacetat (Fa. Sasol, Cu-Katalysator)^[47] und Ethylen (Fa. Braskem, Al_2O_3)^[48] kommerziell an heterogenen Katalysatoren sowie Essigsäure fermentativ hergestellt.^[8] Dabei wird Essigsäure aus Bioethanol produziert, da das Lebensmittelgesetz die Herstellung von Essig nur mit Essigsäure aus biologischem Ursprung erlaubt.^[49]

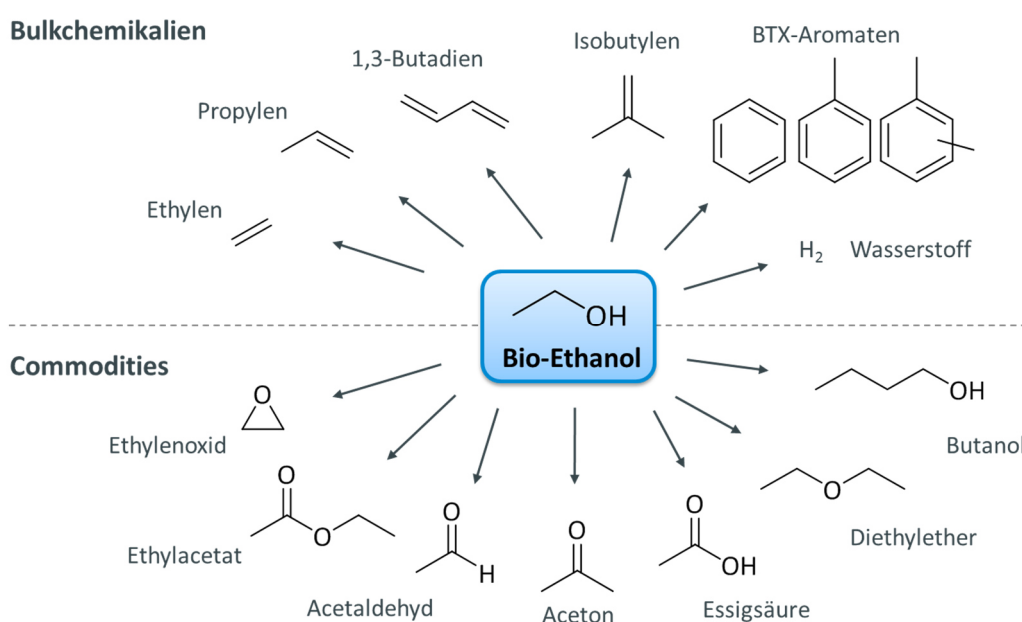


Abb. 11: Aus Bioethanol direkt zugängliche Bulkchemikalien und Commodities.^[8, 39, 45]

Im Gegensatz zu fermentativen Prozessen sind alle in Abb. 11 dargestellten Chemikalien mittels heterogener Katalysatoren in größerer Ausbeute zugänglich. Zusätzlich erlaubt der Einsatz von heterogenen Katalysatoren eine kontinuierliche Reaktionsführung, die hohe Produktionsvolumina ermöglicht.^[8,39,45]

3.13. Reaktionen von Bioethanol an heterogenen Katalysatoroberflächen

Bioethanol besitzt zwei Kohlenstoffatome und kann an verschiedenen Bindungen (C-H, C-O, O-H, C-C) gespalten werden, deren Bindungsenergien sich unterscheiden (Abb. 12). In Abhängigkeit von der Art der Wechselwirkungen mit der Oberfläche eines Feststoffes, der Zusammensetzung des Feststoffes und der gewählten Reaktionsbedingungen können sich verschiedene Produkte aus Bioethanol bilden.^[50]

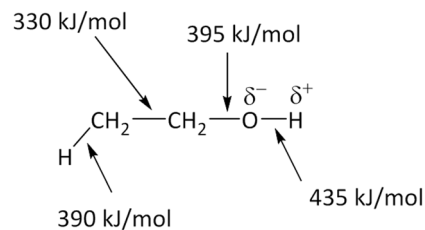


Abb. 12: Ungefähre Bindungsenergien der unterschiedlichen Bindungen von Bioethanol.^[50]

Für die Bildung der Chemikalien aus Bioethanol an heterogenen Katalysatoren sind verschiedene Säure-Base-Zentren verantwortlich, die in Abb. 13 schematisch dargestellt sind. Dabei werden Essigsäure und Acetaldehyd an basischen Zentren und sowohl Ethylen als auch Diethylether an sauren Zentren des Katalysators gebildet. Hingegen können Wasserstoff und Ethylacetat aus Ethanol entweder an basischen oder sauren Zentren entstehen und die Bildung von Butanol, 1,3-Butadien und Isobutylen wird im Allgemeinen bifunktionalen Säure-Base-Zentren zugeschrieben.^[51]

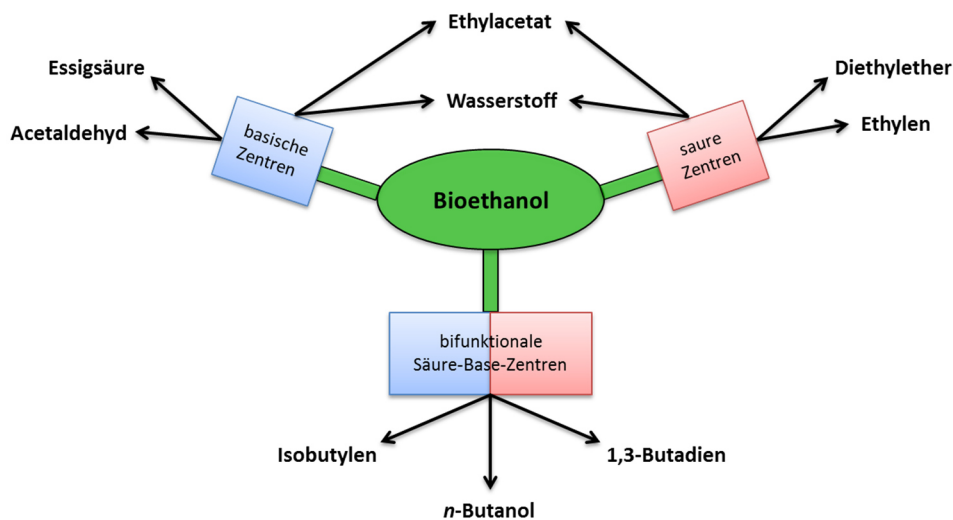


Abb. 13: Schematische Darstellung der für die Bildung von ausgewählten Chemikalien verantwortlichen katalytisch aktiven Säure-Base-Zentren aus Bioethanol (adaptiert nach ^[51]).

Nachfolgend sind in Tab. 5 einige ausgewählte Chemikalien mit ihren Reaktionsgleichungen ausgehend von Bioethanol aufgelistet.^[45,52,53]

Tab. 5: Reaktionen von Ethanol zu verschiedenen Chemikalien.

Chemikalie	Reaktionsgleichung
Ethylen	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Essigsäure	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$
Acetaldehyd	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$
Diethylether	$2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
Ethylacetat	$2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + 2\text{H}_2$
Isobutylene	$3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 + 6\text{H}_2 + 2\text{CO}_2$
1,3-Butadien	$2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Butanol	$2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$

Bioethanol kann auf unterschiedliche Arten an einer heterogenen Katalysatoroberfläche reagieren (Tab. 6). Dabei bildet sich zunächst durch Spaltung der O-H Bindung des Ethanols eine Ethoxyspezies ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), die sich direkt oder indirekt über eine Acetyl- (CH_3CO) oder Acetat-Spezies (CH_3COO) zu verschiedenen Produkten (z.B. Acetaldehyd, Ethylen, Crotonaldehyd, Aceton) umsetzt.

Tab. 6: Reaktionen von Ethanol an der Oberfläche von Katalysatoren (zur Vereinfachung wurden Desorptions- und Adsorptionsreaktionen ausgelassen; (a): adsorbiert; (g): gasförmig; v_0 : Leerstelle).^[50, 54, 55]

Reaktion an der Katalysatoroberfläche	Produkt
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{a}) + \text{H}(\text{a})$	Bildung einer Ethoxyspezies
$\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}(\text{a}) + \text{H}(\text{a})$	Bildung einer Acetylspezies
$\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) + \text{O}(\text{a}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}(\text{a}) + \text{H}(\text{a})$	Bildung einer Acetatspezies
Ethoxy-Intermediat	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{a}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) + \text{H}(\text{a})$	Bildung von Acetaldehyd
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{a}) \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2(\text{g}) + \text{OH}(\text{a})$	Bildung von Ethylen
$2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{a}) + 2\text{H}(\text{a}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	Bildung von Diethylether
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{a}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$	Bildung von Methan und CO
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{a}) + \text{CH}_3\text{CO}(\text{a}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3(\text{g})$	Bildung von Ethylacetat
Acetyl-Intermediat	
$2\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	Bildung von Crotonaldehyd
$2\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) + 2\text{v}_0 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3(\text{g}) + 2\text{O}(\text{a})$	Bildung von <i>trans</i> -Buten
$3\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	Bildung von Benzol
Acetat-Intermediat	
$\text{CH}_3\text{COO}(\text{a}) + \text{H}(\text{a}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}(\text{g})$	Bildung von Essigsäure
$2\text{CH}_3\text{COO}(\text{a}) \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}(\text{a})$	Bildung von Aceton

3.14. Butanol

Mit einer Produktionsmenge von mehr als 3,6 Mio. t/a (2010) ist *n*-Butanol (Butanol) eine wichtige Commodity. Es findet hauptsächlich direkt oder indirekt Verwendung als Lösungsmittel, in Form von Butylacetat, Butylacrylat oder Glycolether (Abb. 14).^[56]

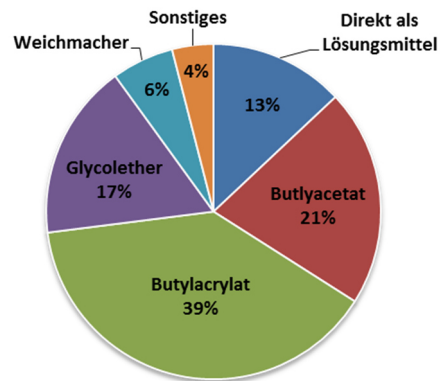


Abb. 14: Weltweite Verwendung von Butanol 2010.^[56]

Bis in die 1950er Jahre war die Hydrierung von Crotonaldehyd mit Kupferkatalysatoren, das ausgehend von Acetaldehyd mittels einer basen-katalysierten Aldolkondensation erhalten wurde, der bevorzugte petrochemische Prozess für die Herstellung von Butanol (Abb. 15). Aufgrund der Entwicklung des Reppe-Prozesses und der Oxo-Synthese verlor der Weg über Crotonaldehyd allerdings an Bedeutung und wird heute nicht mehr industriell eingesetzt. Beim Reppe-Prozess wird Propylen mit CO und H₂O mit einem tertiären Ammoniumsalz oder H_xFe_yCO_z unter milden Bedingungen (100 °C, 5-20 bar) zu Butanol umgesetzt. Dabei werden Butanol/2-Methyl-1-propanol-Gemische im Verhältnis 86:14 erhalten. Dennoch konnte sich der Reppe-Prozess aufgrund der hohen Prozesskosten nicht gegen die Oxo-Synthese durchsetzen, bei der Propylen in einer Hydroformylierung mit CO und H₂ und einem Rh-Katalysator zunächst Butanal bildet. In einem zweiten Schritt wird dieses mit einem Hydrierkatalysator zu Butanol hydriert. Durch die Entwicklung von Rh-Katalysatoren konnte der für Co-Katalysatoren nötige hohe Druck von 200-300 bar auf 10-50 bar gesenkt und die Butanol-Selektivität von 75% auf 95% erhöht werden.^[10,11]

Eine weitere Möglichkeit zur Produktion von Butanol ist die sogenannte ABE-(Aceton-Butanol-Ethanol) Fermentation mit stärke- oder zuckerhaltigen Substraten (Getreide-maische, Melassen). Dabei setzen Bakterien der Gattung *Clostridia* die Substrate zu Aceton, Butanol und Ethanol in einem typischen Verhältnis von 3:6:1 um. Mit der ABE-Fermentation sind aber nur geringe Produktausbeuten möglich, da durch die hohe Toxizität von Butanol die Bakterienzellen absterben. Daher müssen die Produkte von der Fermentationsbrühe energieintensiv abgetrennt werden. Die ABE-Fermentation war zwischen dem ersten und kurz nach dem Ende des zweiten Weltkrieges hinter der fermentativen Herstellung von Ethanol der zweitgrößte Fermentationsprozess weltweit. Aufgrund von niedrigen Erdölpreisen und hohen Substratkosten konnte die ABE-Fermentation industriell aber nicht mit der petrochemischen Oxo-Synthese mithalten.^[10,57]

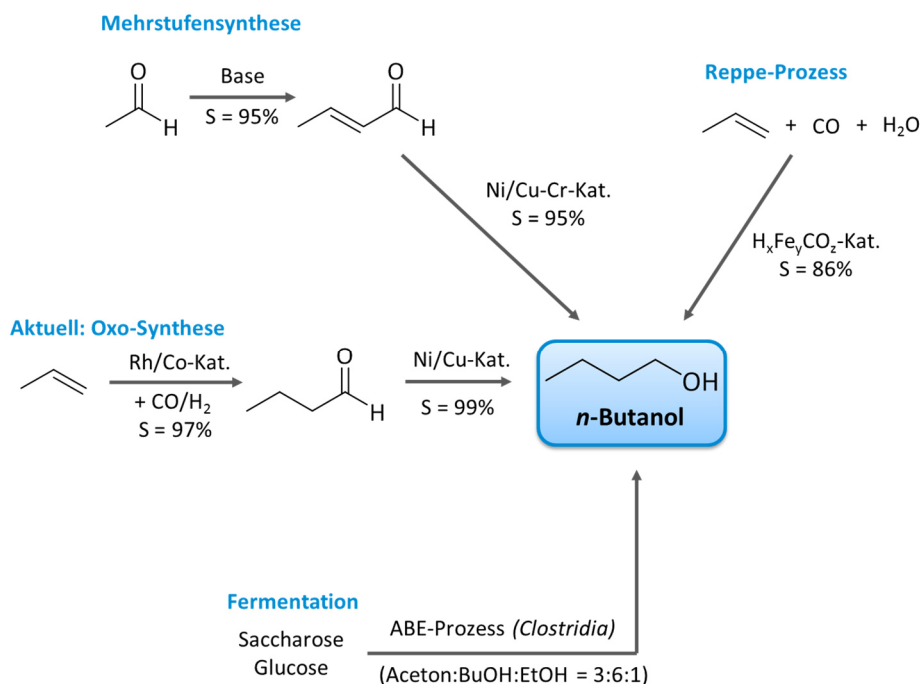


Abb. 15: Petrochemische und fermentative Herstellungsprozesse für Butanol (BuOH: Butanol; EtOH: Ethanol; S: Selektivität).^[10,11]

3.15. Guerbet-Reaktion

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Butanol stellt die sogenannte Guerbet-Reaktion dar. Die Reaktion wurde nach ihrem Entdecker Marcel Guerbet benannt, der die Selbstkupplung von Butanol zu 2-Ethylhexan-1-ol Ende des 19. Jahrhunderts studierte. Dabei werden zwei Alkohole unter Wasserabspaltung in einer Selbstkupplungs- oder Kreuzkupplungsreaktion zu einem unverzweigten oder verzweigten Alkohol gekuppelt. Die Guerbet-Reaktion kann prinzipiell ohne einen Katalysator ablaufen, wird aber sehr stark von homogenen oder heterogenen Wasserstoff-Transfer-Katalysatoren katalysiert. Des Weiteren kann sie sowohl in der Flüssig- als auch in der Gasphase durchgeführt werden.^[12,58-62] Aus der Literatur geht hervor, dass zwei katalytische Funktionen für einen aktiven Katalysator wichtig sind: **(A)** Eine basische Komponente (homogen: Alkalimetall, -salz oder -hydroxid; heterogen: Feststoffbase, z.B. MgO) und **(B)** eine Dehydrierfunktion, z.B. in Form eines Metalles (Ni, Pt, Cu).^[12,63]

Zurzeit haben sich sechs verschiedene heterogene Katalysator-Typen als aktiv in der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol gezeigt, die grob in Vollkatalysatoren (basische Zeolithe^[64], Oxide^[65], Aktivkohle^[66]; Hydrotalcite (HT)^[67], Hydroxyapatite (HAP)^[68]) und Übergangsmetallträgerkatalysatoren (M/Hydrotalcite^[69], M/Al₂O₃^[60], M/MgO^[61]; M: Übergangsmetall) unterteilt werden können. Die höchsten Butanol-Selektivitäten von 55-80% werden für Übergangsmetallträgerkatalysatoren bei Ethanol-Umsätzen von 15-56% mit Butanol-Ausbeuten zwischen 8% (4,5% Cu/Al₂O₃) und 22% (8% Ni/Al₂O₃) erreicht.^[58,60,69-71]

Dabei liegen die verwendeten Reaktionstemperaturen im Bereich von 200-450 °C bei Drücken von 1-176 bar (Tab. 7).^[12,58]

Tab. 7: Ausgewählte aktive heterogene Katalysatoren in der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol (n.a.: nicht angegeben).

Katalysator	T [°C]	p [bar]	Umsatz [%]	S(Butanol) [%]	Ausbeute [%]	Reaktionsführung
Vollkatalysator						
MgO ^[61]	450	1	56	64	36	kontinuierlich
HT (Mg/Al=3:1) ^[72]	350	1	34	37	13	kontinuierlich
Ca-HAP ^[68]	300	1	20	70	14	kontinuierlich
Sr-HAP ^[73]	300	1	11	86	9	kontinuierlich
Metallträgerkatalysator						
20,7% Ni/Al ₂ O ₃ ^[60]	250	83	25 (72h)	80	20	batch
5% Cu/MgAlO ^[71]	260	n.a.	9 (5h)	80	7	batch
5% Pd/MgAlO ^[69]	260	n.a.	17 (5h)	81	14	batch
8% Ni/Al ₂ O ₃ ^[58]	250	176	35	62	22	kontinuierlich
1,8% Cu/Al ₂ O ₃ ^[70]	240	70	12-15	65	8-10	kontinuierlich
Pd/MgO ^[74]	250	34	41	77	32	kontinuierlich

Ein Vergleich der Ergebnisse in Tab. 7 untereinander stellt sich aber als schwierig dar, weil sich die beschriebenen Umsätze und verwendeten Reaktionsbedingungen zum Teil stark voneinander unterscheiden. Dennoch können aus den Ergebnissen einige Trends abgeleitet werden:

- Der Ethanol-Umsatz und die Butanol-Selektivität korrelieren in der Reihe der Vollkatalysatoren (MgO, HT, HAP) miteinander. Hohe Umsätze bedingen eine niedrige Selektivität zu Butanol und umgekehrt.
- Im Vergleich zu Vollkatalysatoren erzielen Metallträgerkatalysatoren vergleichbare oder höhere Ethanol-Umsätze und Butanol-Selektivitäten bei niedrigeren Reaktionstemperaturen.
- Hohe Butanol-Selektivitäten werden für Metallträgerkatalysatoren mit unverdünntem Ethanol unter überkritischen Reaktionsbedingungen erhalten.

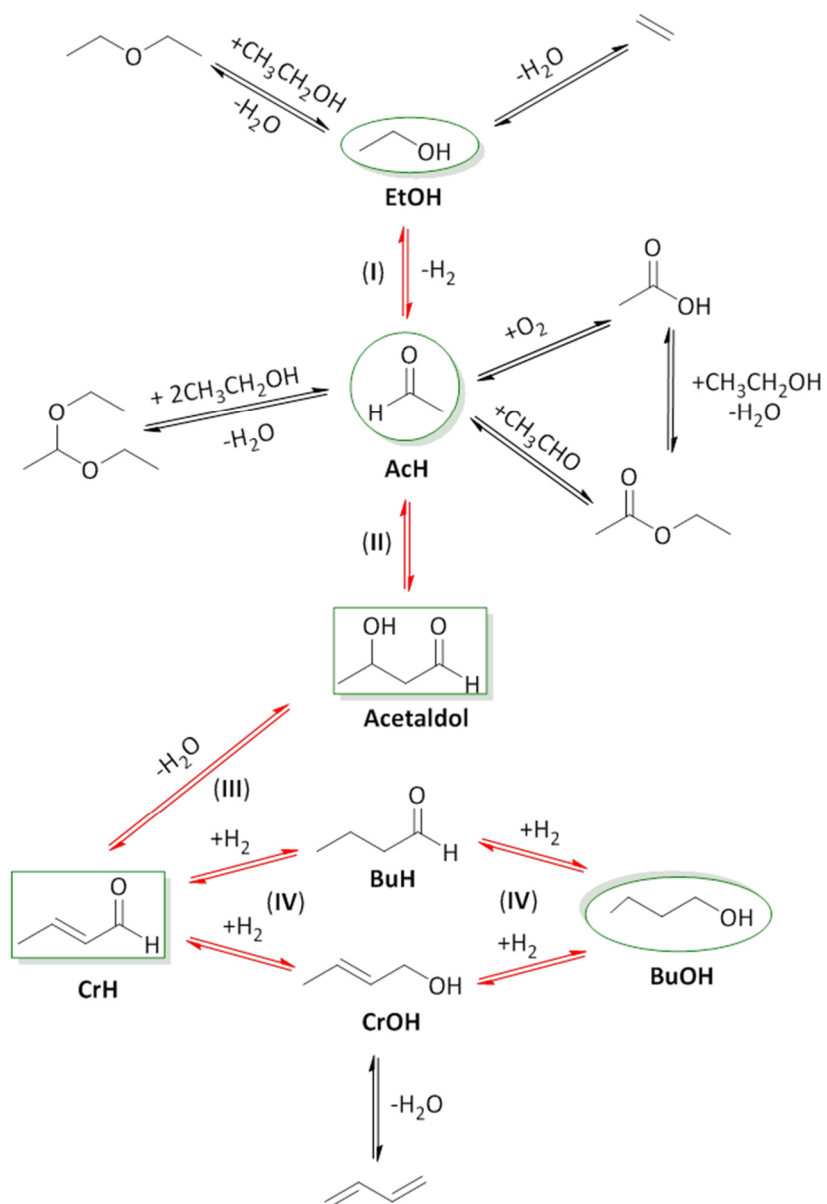


Abb. 17: Reaktionsnetzwerk der mehrstufigen Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol (rote Pfeile: Reaktionsroute zu Butanol; schwarze Pfeile: Nebenprodukte).^[60,71,77,79]

4. Experimenteller Teil

4.1. Katalysatorpräparation

4.1.1. Kalzinierung von Katalysatorpräkursoren

Eine Reihe von verschiedenen Katalysatoren wurde in dieser Arbeit mittels Kalzinierung von Präkursoren hergestellt. Dafür wurden 5-10 g des Präkursors in einer Porzellanschale vorgelegt und in einem Kalzinierungsofen der Fa. Heraeus unter den in Tab. 8 angegebenen Bedingungen kalziniert.

Tab. 8: Verwendete Präkursoren und Bedingungen für die Kalzinierung von Katalysatoren.

Katalysator	Katalysatorvorläufer	T [°C]	Zeitraum [h]
MgO-325°C	(MgCO ₃) ₄ Mg(OH) ₂	325	3
MgO-375°C	(MgCO ₃) ₄ Mg(OH) ₂	375	3
MgO-425°C	(MgCO ₃) ₄ Mg(OH) ₂	425	3
MgO-475°C	(MgCO ₃) ₄ Mg(OH) ₂	475	3
HT-Mg30	Pural Mg30	550	3
HT-Mg50	Pural Mg50	550	3
HT-Mg61	Pural Mg61	550	3
HT-Mg70	Pural Mg70	550	3
BT-350°C	Pural BT	350	3
BT-900°C	Pural BT	900	3
KR-90-900°C	Al ₂ O ₃ (KR-90)	900	24
KR-90-1050°C	Al ₂ O ₃ (KR-90)	1050	24
KR-90-1200°C	Al ₂ O ₃ (KR-90)	1200	24

4.1.2. Herstellung von Hydroxyapatiten mit der Fällungsmethode

Verschiedene Hydroxyapatite (HAP) wurden in Anlehnung an eine Arbeitsvorschrift von Tsuchida et al. hergestellt.^[80] Dazu wurde als erstes zu einer wässrigen Lösung von (NH₄)₂HPO₄ (c = 0,3 mol/L) langsam eine Lösung von Ca(NO₃)₂ (c = 0,5 mol/L) hinzugegeben, wodurch Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (HAP) ausfällt. Im Anschluss wurde die Suspension mit wässrigem NH₃ (25 wt%) auf einen pH-Wert von 10,5 eingestellt. Die Alterung des Hydroxyapatiten erfolgte in einem Druckautoklaven (Abb. 18) unter intensiver Rührung bei 80 °C für 24 h. Nach beendeter Alterung wurde die Suspension auf RT abgekühlt, der HAP abfiltriert und das Filtrat mehrmals mit deionisiertem H₂O gewaschen. Anschließend wurde der HAP bei 80 °C für 24 h getrocknet. Als Produkt wurde ein feines, weißes Pulver erhalten.

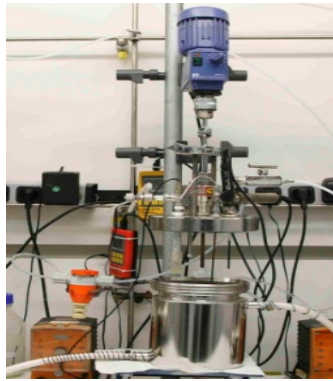


Abb. 18: Druckautoklav für die Herstellung von HAP-Katalysatoren.

4.1.3. Herstellung von Metallträgerkatalysatoren mit der incipient-wetness (IW) Methode

Die folgende Beschreibung stellt exemplarisch die Herstellung eines 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) Katalysators mittels der IW-Methode dar. Für andere Metalle und Metallbeladungen müssen die Art und Menge des verwendeten Metallpräkursors und die Reduktionstemperatur, die vorher mittels TPR ermittelt wurde, entsprechend angepasst werden (siehe Tab. X).

Für die Präparation von 2 g eines 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) Katalysators nach der incipient-wetness Methode wurden 99 mg Co(NO₃)₂·6H₂O in 2 mL deionisiertem Wasser gelöst und tropfenweise unter intensiver Durchmischung zu 2 g KR-90 gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde der imprägnierte Träger über Nacht im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet. Der so erhaltene Präkursor wurde durch eine siebenstündige Reduktion bei 375 °C im Formiergasstrom (5% H₂ in N₂) aktiviert.

Die eingesetzte Wassermenge entspricht dem Porenvolumen des Al₂O₃ (KR-90) und muss bei Verwendung von anderen Trägermaterialien entsprechend angepasst werden.

4.1.4. Herstellung von Metallträgerkatalysatoren mittels der Nassimprägnierung (Nass. Imp)

Für die Präparation von 4 g 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) nach der Nassimprägnierungsmethode wurden 3,96 g Al₂O₃ (KR-90) in 68 mL deionisiertem H₂O suspendiert. Dazu wurde eine wässrige Cobaltnitratlösung (198 mg Co(NO₃)₂·6H₂O in 4 mL deionisiertem H₂O) getropft und die Lösung für 45 min bei 80 °C stark gerührt. Anschließend wurden 395 mg NaBH₄ gelöst in 15 mL deionisiertem H₂O schrittweise hinzu gegeben. Nach beendeter Gasentwicklung wurde der Katalysator abfiltriert, mit 200 mL deionisiertem H₂O gewaschen und 24 h bei 80 °C getrocknet.

4.1.5. Herstellung von Metallträgerkatalysatoren durch deposition precipitation mit Harnstoff als Fällungsmittel (DP-Urea)

Für die Herstellung von 4 g 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) nach der DP-Urea Methode wurden 4 g Al₂O₃ (KR-90) in 196 mL einer wässrigen Harnstofflösung (0,21 M) suspendiert. Dazu wurde eine wässrige Cobaltnitratlösung (198 mg Co(NO₃)₂·6H₂O in 4 mL deionisiertem H₂O) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 20 h bei 80 °C stark gerührt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur (RT) abgekühlt, der Katalysator abfiltriert und mit deionisiertem H₂O gewaschen. Nach beendeter Trocknung bei 80 °C über Nacht wurde das 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) bei 375 °C für 7 h im Formiergasstrom (5% H₂ in N₂) aktiviert.

4.2. Materialien

4.2.1. Kommerziell erhältliche Katalysatoren

In dieser Arbeit wurden verschiedene kommerziell erhältliche Katalysatoren ohne Vorbehandlung in der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol untersucht (Tab. 9).

Tab. 9: In der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol untersuchte kommerziell erhältliche Katalysatoren.

Vollkatalysator	Firma
ZrO ₂	Alfa Aesar
La ₂ O ₃	Chempur
ZSM-5	Degussa
CeO ₂	Fluka
20,7% Ni/Al ₂ O ₃	Johnson Matthey
Aktivkohle SX1G	Norit
TiO ₂	Sachtleben-Chemie
SiO ₂	Sigma-Aldrich
HAP	Sigma-Aldrich
MgO	Sigma-Aldrich
NaY	Sigma-Aldrich
KR-90 (Al ₂ O ₃)	Sasol
SCFa-90 (Al ₂ O ₃)	Sasol
3% La/SCFa-140 (Al ₂ O ₃)	Sasol

4.2.2. Metallträgerkatalysatoren

Tab. 10 listet die in dieser Arbeit untersuchten Metallträgerkatalysatoren, die zur Herstellung verwendeten Metallpräkursoren und die Reduktionstemperaturen auf. Dabei wurden die Katalysatoren in einem Reduzierofen der Fa. Strohlein Instruments für 7 h über Nacht im Formiergasstrom (5% H₂ in N₂) reduziert.

Tab. 10: In der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol untersuchte Metallträgerkatalysatoren.

Katalysator	Metallpräkursor	T _{Reduktion} [°C]
Co/Al ₂ O ₃ (KR-90)	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O CoCl ₂ ·6H ₂ O Co(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	375-500
Ni/Al ₂ O ₃ (KR-90)	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O NiCl ₂ ·6H ₂ O Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O NiSO ₄ ·6H ₂ O	0-700
Pt/Al ₂ O ₃ (KR-90)	H ₂ PtCl ₆ ·xH ₂ O	225-500
Ir/Al ₂ O ₃ (KR-90)	IrCl ₃ ·xH ₂ O	400-500
Ni/Al ₂ O ₃ (SCFa-90)	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	350
Ni/Al ₂ O ₃ (BT-350°C)	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	350
Ni/Al ₂ O ₃ (KR-90-900°C)	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	350
Ni/Al ₂ O ₃ (SCCA-5-150)	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	350-500
Co/HAP	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	375
Ni/HAP	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	350
Pt/HAP	H ₂ PtCl ₆ ·xH ₂ O	350
Ir/HAP	IrCl ₃ ·xH ₂ O	400
Co/HT (Pural Mg 70)	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	375
Ni/HT (Pural Mg 70)	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	350
Pt/HT (Pural Mg 70)	H ₂ PtCl ₆ ·xH ₂ O	350
Ir/HT (Pural Mg 70)	IrCl ₃ ·xH ₂ O	400
Co/MgO-425°C	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	375
Ni/MgO-425°C	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	350
Pt/MgO-425°C	H ₂ PtCl ₆ ·xH ₂ O	350
Ir/MgO-425°C	IrCl ₃ ·xH ₂ O	400
Cu/Al ₂ O ₃ (KR-90)	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	275
Ru/Al ₂ O ₃ (KR-90)	RuCl ₃ ·xH ₂ O	400
Ag/Al ₂ O ₃ (KR-90)	AgNO ₃	350
Au/Al ₂ O ₃ (KR-90)	HAuCl ₄ ·xH ₂ O	250
Pd/Al ₂ O ₃ (KR-90)	Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂ ·H ₂ O	350
Rh/Al ₂ O ₃ (KR-90)	RhCl ₃ ·xH ₂ O	350

4.3. Reaktorsysteme

4.3.1. Batch-Reaktor

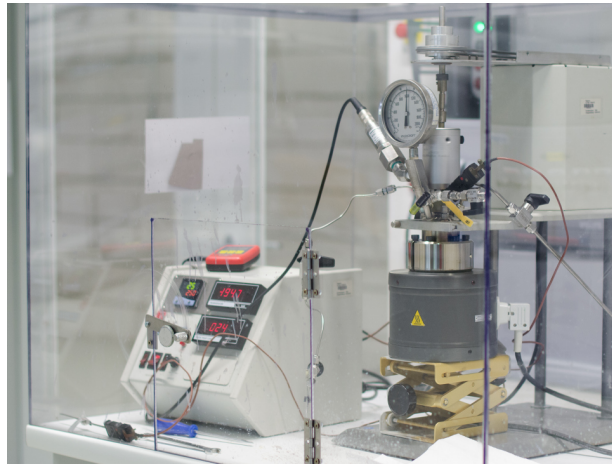


Abb. 19: Batch-Reaktor der Serie 4560 (Fa. Parr Instruments).

Der verwendete Hochdruckreaktor (Minireaktor Serie 4560, Parr Instruments, USA) bestand aus einem thermostatisierbaren 300 mL Edelstahlgefäß, dessen Rührer über eine Magnetkupplung mit einem drehzahlregulierten Rührmotor (0-1700 U/min) verbunden war (Abb. 19). Die Temperatur konnte mit einem eingebauten Thermoelement direkt in der Reaktionslösung gemessen werden und mit Hilfe einer elektrischen Heizung wurde die Temperatur während der Reaktion konstant gehalten. Eine Gasspülung des Reaktors war durch ein Gaseinlass- und Gasausgangsventil möglich. Die Probennahme erfolgte über ein in die Reaktionslösung tauchendes Probenahmerohr.

4.3.2. Festbett-Reaktor



Abb. 20: Festbett-Reaktor der Fa. PID Eng&Tech (links: Außenansicht ; rechts: Innenansicht).

Die Untersuchungen im kontinuierlichen Festbett-Reaktor wurden in einem Mikroreaktor durchgeführt (Abb. 20). Der große Vorteil des Konti-Reaktors gegenüber dem Batch-Reaktor

liegt in der Möglichkeit, die Temperatur und den Druck weitgehend unabhängig voneinander zu regeln. Dagegen wird der Druck im Batch-Reaktor von der Temperatur und dem Eduktvolumen bestimmt.

Das verwendete Reaktorsystem der Firma PID Eng&Tech bestand aus einem Rohrreaktor ($V = 20 \text{ mL}$), der sich in einer beheizbaren Hotbox ($T \leq 200 \text{ °C}$) befand. Mit dem Reaktor sind Drücke von bis zu 100 bar und Temperaturen von 700 °C möglich und als Katalysatoren können Feststoffe eingesetzt werden. Mit den drei vorhandenen Mass-flow-controllern (MFC) für N_2 , O_2 und H_2 können die von einer HPLC-Pumpe (Flussraten: $0,01\text{-}5 \text{ mL/min}$) in den Reaktor eingespeisten Edukte verdünnt und außerdem Oxidationen und Reduktionen durchgeführt werden. Die präzise Regelungstechnik macht eine exakte Steuerung der Reaktionsbedingungen und die mitgelieferte Software eine kontinuierliche Überwachung aller Reaktionsparameter möglich. Die Produkte werden am Gasausgang bei 0 °C auskondensiert und mittels der Gaschromatographie analysiert.

In Abb. 21 ist die Funktionsweise des Festbett-Reaktors schematisch dargestellt. Zunächst wird das Edukt mittels der HPLC-Pumpe in einen Verdampfer gepumpt, wodurch dieses in den gasförmigen Zustand übergeht. Anschließend mischt sich ein möglicher Trägergasstrom (N_2 , O_2 , H_2) mit dem gasförmigen Edukt und das Gemisch wird über ein 6-Port-Ventil zum Festbett-Reaktor, der den Feststoffkatalysator enthält, geleitet. Der dadurch entstandene Produktstrom fließt anschließend über zwei 6-Port-Ventile zum Reaktorausgang und wird nach Verlassen des Reaktors mittels einer Kühltspirale auskondensiert.

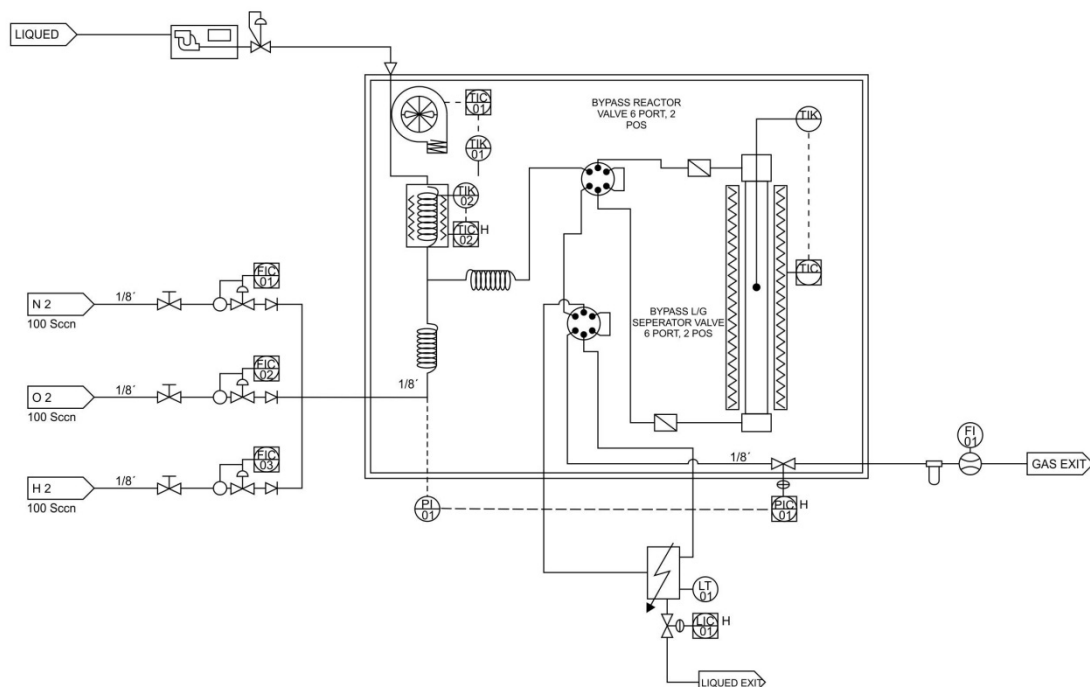


Abb. 21: Schematische Darstellung der Funktionsweise des Festbett-Reaktors.

4.4. Standardreaktionsbedingungen und allgemeine Versuchsdurchführung im Batch-Reaktor

Sofern nicht anders angegeben wurden für die katalytischen Versuche im Batch-Reaktor folgende Standardreaktionsbedingungen eingehalten:

- Temperatur: 250 °C
- Druck: variabel
- Katalysatormenge: 1,65 g
- Eduktvolumen: 100 mL
- Edukt: Ethanol (99,99%, absolut)
- Rührerdrehzahl: 200 U/min
- Reaktionszeit: 8 h

Allgemeine Versuchsdurchführung:

Der Batch-Reaktor wurde mit dem Katalysator und dem Edukt befüllt und verschlossen. Anschließend wurde der Reaktor mit Argon für zwei Minuten gespült und unter konstanter Rührung auf die Reaktionstemperatur erwärmt. Die Reaktion wurde über einen Zeitraum von 8 h durchgeführt und Proben nach 2 h, 3 h, 4,5 h, 6 h, 7 h und 8 h durch ein Probenahmerohr entnommen. Die Proben wurden mittels eines 0,2 µm PTFE-Spritzenfilters (Fa. Roth) vom Katalysator abgetrennt und im GC/MS analysiert.

4.4.1 Durchführung von Versuchen zum Einfluss von H₂

Für die Versuche zur Untersuchung des Einflusses von H₂ auf die Guerbet-Reaktion wurde nach Beendigung des Spülens mit Argon über das Gasventil der entsprechende Druck H₂ (10 bar, 30 bar) bei Raumtemperatur (RT) in den Batch-Reaktor geleitet und der Versuch unter den in 4.4. beschriebenen Standardbedingungen durchgeführt.

4.4.2. Durchführung von Repeated-Batches

Die Langzeitversuche im Batch-Reaktor wurden in Form mehrfach aufeinanderfolgender Batch-Einsätze (Repeated-Batches) durchgeführt. Hierfür wurde der Katalysator nach Abbruch der Reaktion (8 h) aus der Reaktionssuspension abgetrennt und über Nacht im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet. Am darauffolgenden Arbeitstag wurde dann der Katalysator unter Standardbedingungen erneut in der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol eingesetzt.

4.5. Standardreaktionsbedingungen und allgemeine Versuchsdurchführung im Konti-Reaktor

Sofern nicht anders angegeben wurden für die katalytischen Versuche im Konti-Reaktor folgende Standardreaktionsbedingungen eingehalten:

- Reaktortemperatur: 250 °C
- Verdampfertemperatur: 180 °C
- Hotboxtemperatur: 160 °C
- Druck: 70 bar
- Katalysatormenge: 3,5 g
- Eduktflussrate: 0,25 mL/min
- Edukt: Ethanol (99,99%, absolut)
- Reaktionszeit: 8 h

Allgemeine Versuchsdurchführung:

Der Konti-Reaktor wurde zunächst mit dem Katalysator befüllt und dann verschlossen. Anschließend wurde der Katalysator im Reaktor bei 500 °C für 8 h im Formiergasstrom (5% H₂ in N₂) reduziert und die Reaktortemperatur auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht. Danach wurde die Eduktflussrate und der Druck mit Hilfe der Reaktorsoftware eingestellt sowie die HPLC-Pumpe gestartet. Nach dem Erreichen eines konstanten Druckes (steady-state) wurden von der auskondensierenden Flüssigkeit Proben entnommen und mittels GC/MS analysiert.

4.5.1. Durchführung von Versuchen zur simulierten Rückführung

Die Versuche zur Rückführung einzelner Produkte der Guerbet-Reaktion und von Produktmischungen wurden unter Standardbedingungen mit 10% Ni/Al₂O₃ (KR-90) im Konti-Reaktor durchgeführt. Die Zusammensetzung der eingesetzten Eduktgemische sind in Tab. 11 aufgelistet.

Tab. 11: Für die simulierte Rückführung eingesetzte Eduktgemische im Festbett-Reaktor (EtOH: Ethanol; AcH: Acetaldehyd; BuH: Butanal; EtOAc: Ethylacetat; Et₂O: Diethylether).

Feed	EtOH [g]	AcH [g]	BuH [g]	EtOAc [g]	Et ₂ O [g]
EtOH	79,0	–	–	–	–
EtOH/AcH	76,1	2,9	–	–	–
EtOH/BuH	76,7	–	2,3	–	–
EtOH/EtOAc	74,7	–	–	4,3	–
EtOH/Et ₂ O	73,0	–	–	–	6,0

4.6. Katalysatorcharakterisierung

4.6.1. BET-Oberfläche, Porenvolumen und Porenradius

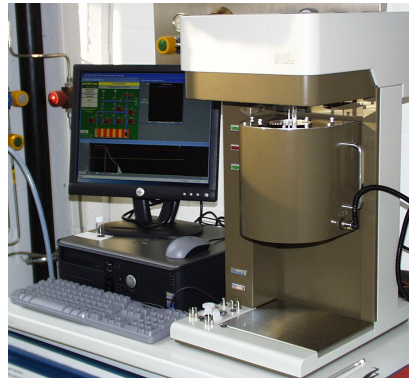


Abb. 22: Belsorp Mini II der Fa. BEL Japan zur Bestimmung der texturalen Eigenschaften von Katalysatoren.

Die Bestimmung der BET-Oberfläche und des Porenvolumens wurde mittels Mehrpunkt-Stickstoff-Adsorptionsmessungen an einem Belsorp Mini II (Abb. 22) der Firma BEL Japan Inc. bei $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Dazu wurden 100 mg einer Katalysatorprobe in einem Probenröhrchen eingewogen und am Messgerät im Vakuum bei $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 2 h getrocknet. Nach beendeter Trocknung wurde die Messung bei $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ gestartet, indem das Belsorp Mini II schrittweise den Stickstoffdruck im evakuierten Probenröhrchen bis zur Erreichung des Umgebungsdruckes erhöhte. Dabei wurde für jeden Schritt das adsorbierte Stickstoffvolumen ermittelt. Am Ende der Mehrpunkt-Adsorptionsmessung wurde mit dem gleichen Prinzip durch sukzessive Evakuierung das desorbierte Stickstoffvolumen bestimmt. Als Ergebnis wurde eine Adsorptions-Desorptions-Isotherme erhalten (vgl. Abb. 23), mit der die BET-Oberfläche, das Porenvolumen und der Porenradius durch die Belsorp Analysensoftware ermittelt werden konnte.

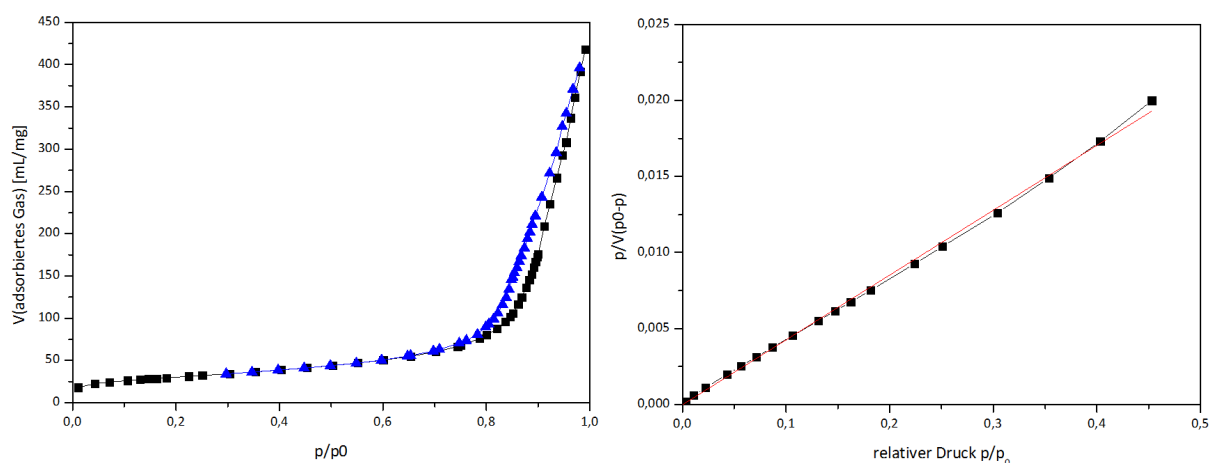


Abb. 23: Adsorptions-Desorptionsisotherme (links) und BET-Graph (rechts) von Al₂O₃ (KR-90).

4.6.2. Temperatur programmierte Reduktion (TPR)



Abb. 24: Belcat A der Fa. BEL Japan Inc. für TPR-Messungen.

Alle Metallträgerkatalysatoren wurden mittels der Temperatur programmierten Reduktion (TPR) charakterisiert. Zur Aufnahme von TPR-Spektren wurde das Messgerät Belcat A der Fa. BEL Japan Inc. (Abb. 24) mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor verwendet. Je nach Metallbeladung des Katalysators wurden zunächst 100 bis 200 mg des unreduzierten Katalysatorpräkursor in einem Quarzröhrchen eingewogen. Anschließend wurde das Röhrchen im Ofen des Messgerätes mit einer Heizrate von 10 K/min von RT auf 800 °C in einem H₂/Ar-Gemisch (5% H₂ in Ar) geheizt. Dabei wurden das Detektorsignal und die Temperatur der Probe von einem Computer aufgezeichnet.

4.6.3. ICP-OES

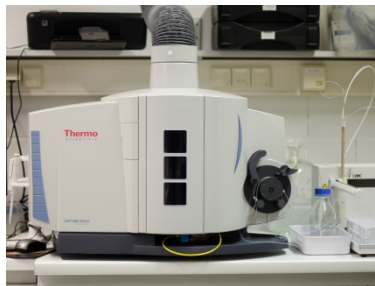


Abb. 25: iCAP 6300 Duo der Fa. Thermo Fisher Scientific Inc.

Bei der optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry) handelt es sich um eine spektral-analytische Methode zur qualitativen und quantitativen Elementaranalyse. Damit wurden zum einen das Ca/P Verhältnis für selbst-präparierte Hydroxyapatite (HAP 1-4) bestimmt und zum anderen ein mögliches Cobaltleaching von 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) bei Repeated-Batch-Versuchen untersucht. Für diese Untersuchungen wurde ein iCAP 6300 Duo der Fa. Thermo Fisher Scientific Inc. verwendet (Abb. 25). Als Plasmagas diente Argon 4.8 und als Spülgas Stickstoff 5.0. Die Plasmaleistung beträgt sowohl im UV- als auch im Vis-Bereich 1150 W.

Für die Messungen zu einem möglichen Cobaltleaching bei den Repeated-Batches wurden nach jedem Batch-Versuch 10 mL des Reaktionsgemisches abgetrennt und bei 100 °C für 1 h eingedampft. Der Rückstand oder 10 mg des zu untersuchenden Hydroxyapatit wurden in 5 mL konzentrierter Salpetersäure gelöst und die Lösung dann mit H₂O (Millipore) auf 100 mL aufgefüllt. Die Kalibrierung erfolgte mit Calcium-, Phosphor- und Cobalt-ICP-Standardlösungen in den in Tab. 12 beschriebenen Konzentrationsbereichen.

Tab. 12: Parameter der ICP-OES Messungen.

Element	Wellenlänge [nm]	Konzentrationsbereich [mg/L]
Ca	315,887	1-10
	318,128	
	393,366	
P	177,495	1-10
	178,284	
	213,618	
Co	228,616	0,1-15
	238,892	

4.7. Edukt- und Produktanalytik

4.7.1. GC/MS

Für die qualitative und quantitative Analyse der bei den katalytischen Versuchen im Batch- und Festbett-Reaktor genommenen Proben wurde ein Gaschromatograph gekoppelt mit einem massenselektiven Detektor (GC/MS) der Fa. Shimadzu verwendet. Von jeder Probe wurden 40 µL entnommen und mit Acetonitril oder Methanol verdünnt. Mit den in Tab. 13 aufgeführten Bedingungen wurde dann 1 µL der verdünnten Probe mittels GC/MS vermessen. Bei allen Messungen wurde aufgrund der hohen Konzentrationen des Lösungsmittels dieses ausgeblendet, um den MS-Detektor nicht zu beschädigen. Wenn nicht anders angegeben, erfolgten die qualitative sowie quantitative Bestimmung der Produkte mit externen Standards. Zur Auswertung der Daten wurde die Software GC-MS-Solution (Fa. Shimadzu) verwendet. Aufgrund von Problemen bei der chromatographischen Auftrennung von gasförmigen Produkten konnten diese nicht analysiert werden.

Tab. 13: Komponenten und Betriebsbedingungen des verwendeten GC-17A/MS (Fa. Shimadzu).

Komponenten	
Probenaufgabe	Autosampler AOC-5000, Shimadzu, Japan
Liner	Phenomenex Shimadzu 17B, S/SL, 1-Taper
Trennsäule	ZB-WAXplus; 60 m; Dicke: 0,25 µm; d: 0,25 mm
Detektoren	FID (Brenngas: H ₂) MS (Scan 20-240 m/z)
Betriebsbedingungen	
Probenvolumen	1 µL
Injektionstemperatur	260 °C
Splitrate	1:190
Kopfdruck	108 kPa
Säulenflussrate	0,9 mL/min
Trärgas	Argon
Temperaturprogramm	45 °C für 4 min → 25 °C/min auf 65 °C → 65 °C für 3,5 min → 35 °C/min auf 190 °C → 190 °C für 8 min

4.7.2. Bestimmung von Umsatz, Selektivität, Aktivität und Kohlenstoffbilanz

Zur Ermittlung des Umsatzes und der Selektivität wurden die Ergebnisse der GC/MS Messung verwendet. Dabei ergibt sich der Umsatz U_A des Ausgangsstoffes A aus dem Stoffmengenverhältnis des bereits umgesetzten Eduktes zum ursprünglich eingesetzten:

$$U_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \cdot 100 \quad (1)$$

U_A : Umsatz des Eduktes A

n_{A0} : Ausgangsstoffmenge des Eduktes A

n_A : momentane Stoffmenge des Eduktes A

Die Selektivität S eines Katalysators gibt an, welcher Anteil der insgesamt reagierten Eduktmenge in das gewünschte Produkt umgesetzt wurde:

$$S = \frac{n_P - n_{P0}}{n_{A0} - n_A} \cdot \frac{|V_A|}{|V_P|} \cdot 100 \quad (2)$$

n_{P0} : Stoffmenge des gewünschten Produktes zu Reaktionsbeginn

n_P : momentane Stoffmenge des gewünschten Produkts P

V_A , V_P : stöchiometrische Koeffizienten

Die Aktivität a beschreibt die Umsatzgeschwindigkeit des Eduktes bezogen auf den Katalysator und wird wie folgt berechnet:

$$a = \frac{\Delta n}{\Delta t \cdot m_{Kat.}} \quad (3)$$

a : Aktivität

Δn : Stoffmengenänderung im Zeitintervall Δt

$m_{Kat.}$: eingesetzte Katalysatormenge

Die Kohlenstoffbilanz B (%) gibt an, wieviel des reagierten Kohlenstoffes (in Form von Ethanol) in den betrachteten Produkten (Acetaldehyd, Butanal, Diethylether, Ethylacetat, 1-Butanol, 2-Ethylbutanol, 1-Hexanol, 1-Octanol, 2-Ethylhexanol) wiedergefunden werden kann:

$$B = \frac{\sum_i n_i \cdot p_i}{2 \cdot n_{EtOH}} \quad (4)$$

n_i : Stoffmenge der Substanz i

p_i : Anzahl an Kohlenstoffatomen pro Molekül der Substanz

$n_{EtOH.}$: reagierte Stoffmenge Ethanol

5. Ergebnisse und Diskussion: Katalysatorentwicklung

Für die Entwicklung eines neuen chemisch-katalytischen Prozesses ist der eingesetzte Katalysator von zentraler Bedeutung, da an der Katalysatoroberfläche die zugrunde liegende chemische Reaktion des Prozesses abläuft. Der Katalysator wird durch die drei wichtigen Zielgrößen Aktivität, Selektivität und Standzeit charakterisiert, die von dessen chemischer Zusammensetzung und der Herstellungsmethode bestimmt werden. Besonders die Aktivität und Selektivität haben große Auswirkungen auf die angewendeten Reaktionsbedingungen und Reaktionsführung des Prozesses. So spiegelt sich eine hohe Aktivität entweder in einer hohen Produktivität, auch in kleinen Reaktoren, oder in milderer Reaktionsbedingungen, die zu einer höheren Selektivität und Standzeit führen können, wieder. Eine hohe Selektivität wiederum vereinfacht oft die Produktaufbereitung und die Reaktionsführung des katalytischen Prozesses. Des Weiteren müssen Katalysatoren mit einer langen Standzeit nicht sehr oft regeneriert oder ersetzt werden, wodurch die Wirtschaftlichkeit des Prozesses erheblich vergrößert wird. Der eingesetzte Katalysator stellt somit das Herzstück eines chemisch-katalytischen Prozesses dar. Auf Grundlage des Prozesses leitet sich die Struktur der benötigten chemischen Produktionsanlage ab. Aus der Pyramidenstruktur der Verfahrensentwicklung in Abb. 26 wird auch deutlich, dass Fehler bei der Katalysatorentwicklung dramatische Auswirkungen auf die Gesamtanlage haben. Dagegen können Auslegfehler in den oberen Ebenen der Pyramide mittels einer Nachrüstung meistens behoben werden. Somit bestimmt der eingesetzte Katalysator sowohl die Investitions- als auch die laufenden Prozesskosten und schon geringfügige Verbesserungen der Katalysatorperformance (Selektivität, Aktivität, Standzeit) können diese Kosten erheblich senken. Für die Entwicklung eines produktiven, selektiven und stabilen chemisch-katalytischen Prozesses ist daher die Katalysatorentwicklung entscheidend.^[13,25]



Abb. 26: Pyramidenstruktur der Verfahrensentwicklung (adaptiert nach [25]).

Die vorliegende Arbeit lässt sich in drei aufeinander folgende Abschnitte untergliedern: (I) Katalysatorentwicklung (Screening potentieller Katalysatorkandidaten und Optimierung ausgewählter Katalysatorsysteme), (II) Reaktionsführung und (III) mechanistische Untersuchungen. Dabei standen die Entwicklung von Standardreaktionsbedingungen, von aktiven, selektiven sowie langzeitstabilen heterogenen Katalysatoren in der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol und von einer geeigneten Reaktionsführung im Vordergrund. Dafür wurden kommerziell erhältliche sowie selbst präparierte Voll- und Metallträgerkatalysatoren in einem diskontinuierlichen (Batch) und einem kontinuierlichen Reaktorsystem (Festbett) getestet. Zusätzlich zu den Zielgrößen der Aktivität (Ethanol-Umsatz) und Selektivität sollten für ausgewählte Systeme sowohl die Standzeit als auch mögliche Einflussfaktoren auf die Guerbet-Reaktion gezielt untersucht werden.

Im ersten Teil der Arbeit (Kapitel 5; (I)) wurden zunächst geeignete Standardreaktionsbedingungen für den verwendeten Batch- und Konti-Reaktor definiert. Unter diesen Bedingungen wurden dann Screeningexperimente mit einer Reihe von Vollkatalysatoren (u.a. Al_2O_3 , MgO , TiO_2) durchgeführt, von denen einige ausgewählte Katalysatorsysteme (HAP, HAT, MgO , Al_2O_3 ,) intensiver untersucht wurden. Darauf aufbauend wurden in weiteren Screeningexperimenten Metallträgerkatalysatoren getestet, um den Einfluss des Metalls und der Metallbeladung auf die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol besser zu verstehen. Nach Abschluss dieser Versuche erfolgte eine Katalysatoroptimierung mit $\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (KR-90, $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$) Katalysatoren, bei der die Methode zur Aufbringung des Metalls, die Rolle des Trägermaterials und die thermische Nachbehandlung (Kalzinierung, Reduktion) des Katalysators im Fokus standen.

Aufgrund der Ergebnisse der Katalysatorentwicklung wurden 1% $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (KR-90, Batch) und 10% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (KR-90, Konti) für Untersuchungen zur Reaktionsführung (Kapitel 6; Teil (II)) ausgewählt. Dabei wurden unter anderem Versuchsreihen in beiden Reaktorsystemen zur Reaktionstemperatur, des Druckes, der Katalysatormenge und der Ethanol-Konzentration durchgeführt. Zudem wurde der Einfluss von H_2O und H_2 auf die Guerbet-Reaktion im Batch-Reaktor und die Rückführung von Produkten im Konti-Reaktor betrachtet. Im letzten Teil der Arbeit (Kapitel 7; (III)) wurden dann zum besseren Verständnis des Reaktionsnetzwerkes und des Mechanismus der Guerbet-Reaktion von Ethanol noch Acetaldehyd (AcH), Butanal (BuH), Crotylalkohol (CrOH), Butanol (BuOH), Diethylether (Et_2O) und Ethylacetat (EtOAc) im Batch-Reaktor als Edukte mit 1% $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (KR-90) eingesetzt.

Nur wenige Publikationen und Patente beschäftigen sich mit der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol. Diese beschreiben in der Regel einen Prozess, bei dem ein verdünnter Ethanol-Gasstrom über einen Vollkatalysator (z.B. MgO, HAP) in einem Festbettreaktor geleitet wird. Aber auch unverdünntes Ethanol wird als Edukt eingesetzt, wobei besonders Metallträgerkatalysatoren, wie z.B. Ni/Al₂O₃, im Batch- und Konti-Reaktor hohe Aktivitäten und Butanol-Selektivitäten aufweisen (siehe Kapitel 3.15.). Aus dem Vergleich der in der Literatur beschriebenen Ergebnisse in Tab. 7 geht zudem hervor, dass Metallträgerkatalysatoren den Vollkatalysatoren bezüglich des Ethanol-Umsatzes und der Butanol-Selektivität überlegen sind. Des Weiteren hat sich der Einsatz von unverdünntem Ethanol als Edukt unter überkritischen Bedingungen ($T \leq 241\text{ °C}$; $p \leq 63\text{ bar}$) als vorteilhaft erwiesen.^[60,69,71] Aus diesen Gründen war auch ein Ziel der Katalysatorentwicklung, aktive und selektive Metallträgerkatalysatoren für die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol zu entwickeln. Die Vorgehensweise bei der Katalysatorentwicklung zeigt die Abb. 27.

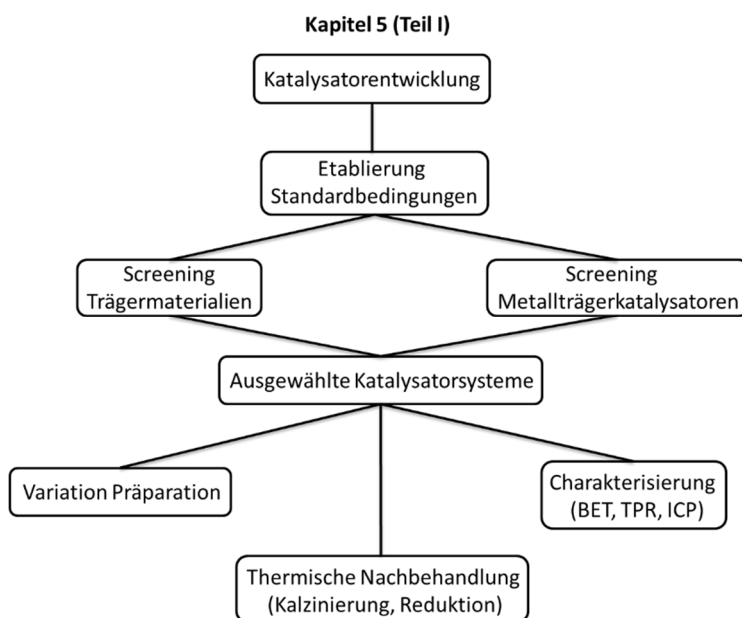


Abb. 27: Vorgehensweise bei der Katalysatorentwicklung.

Aufgrund der Komplexität katalytischer Reaktionen, besonders der Guerbet-Reaktion, und von Feststoffkatalysatoren sollten im ersten Schritt der Katalysatorentwicklung zunächst Standardreaktionsbedingungen für den Batch- und Konti-Reaktor etabliert werden. Mit der Definition von einheitlichen Standardbedingungen wird der Vergleich verschiedener Katalysatoren miteinander bezüglich ihrer Aktivität (Ethanol-Umsatz) und Selektivität ermöglicht. Basierend auf den Arbeiten von Riitonen et al. (Batch)^[60] und Ghaziaskar et al. (Konti)^[58] wurde im Folgenden mit Ni/Al₂O₃ Katalysatoren versucht, die in der Literatur beschriebenen Ergebnisse zu reproduzieren und mit den eigenen erzielten Ergebnissen Standardreaktionsbedingungen abzuleiten.

5.1. Etablierung von Standardreaktionsbedingungen

5.1.1. Diskontinuierliche Reaktionsführung (Batch)

Marcu et al.^[71] beschrieben 2009 die heterogen-katalysierte Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol mit Cu/HT Katalysatoren zum ersten Mal im Batch-Reaktor mit unverdünntem Ethanol. Dabei zeigte ein 5% Cu/HT bei 260 °C mit 80% die höchste Butanol-Selektivität bei einem Ethanol-Umsatz von 9%. Erst 2012 folgte eine weitere Arbeit von Riitonen et al.^[60] mit unverdünntem Ethanol als Edukt im Batch-Reaktor, die 13 verschiedene M/Al₂O₃ Katalysatoren in Minireaktoren auf ihre Butanol-Selektivität hin untersuchten. In den Screeningexperimenten stellte sich ein kommerziell erhältlicher Ni/Al₂O₃ (20,7 wt%, HTC-500, Johnson Matthey) mit einer Butanol-Selektivität von 62% als bester Katalysator heraus. Dieser wurde dann für ausführlichere kinetische Untersuchungen ausgewählt, die in einem 300 mL Batch-Reaktor durchgeführt wurden. Die Verläufe des Ethanol-Umsatzes und der Butanol-Selektivität über die Reaktionszeit eines dieser Versuche sind in Abb. 28 dargestellt.

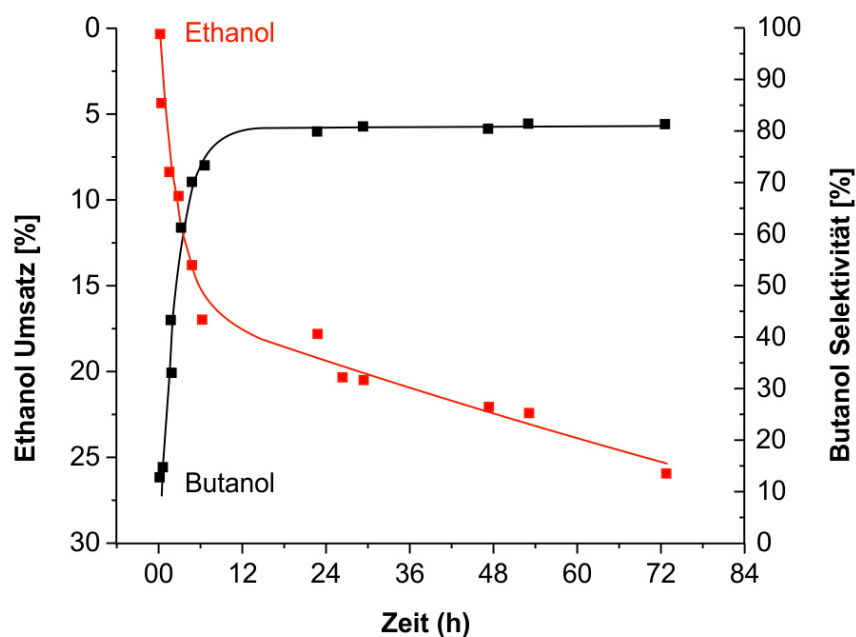


Abb. 28: Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol mit 20,7% Ni/Al₂O₃ (HTC-500) im Batch-Reaktor. Reaktionsbedingungen: Batch; 250 °C; 70 bar; 3,3 g HTC-500; 100 mL Ethanol; 72 h (adaptiert nach [60])

Der Verlauf des Ethanol-Umsatzes in Abb. 28 zeigt einen starken Anstieg am Anfang der Reaktion und beträgt nach 6 h 15%. Mit fortschreitender Reaktionszeit verlangsamt sich der Umsatz aber deutlich, wodurch ein Wert von 25% erst nach 72 h erreicht wird. Dagegen erhöht sich die Butanol-Selektivität kontinuierlich auf 80% und bleibt dann für die restliche Reaktionszeit konstant. Aufgrund der hohen erzielten Butanol-Selektivität von 80% in einem relativ kurzen Reaktionszeitraum (8 h) und der kommerziellen Verfügbarkeit des HTC-500 wurde im Folgenden versucht, diese Ergebnisse zu reproduzieren.

Die eigenen Arbeiten wurden unter den von Riitonen et al.^[60] beschriebenen Reaktionsbedingungen (250 °C; 1500 U/min; 3,3 g HTC-500; 100 mL Ethanol) im Batch-Reaktor (Parr-

Instruments), einem identischen Reaktorvolumen (300 mL) und demselben Katalysator (HTC-500: 20,7% Ni/Al₂O₃) durchgeführt. Nach 1,5 h wurde die Reaktionstemperatur von 250 °C erreicht und die Reaktionszeit betrug 10 h. Die Ergebnisse des Versuches sind in Abb. 29 dargestellt.

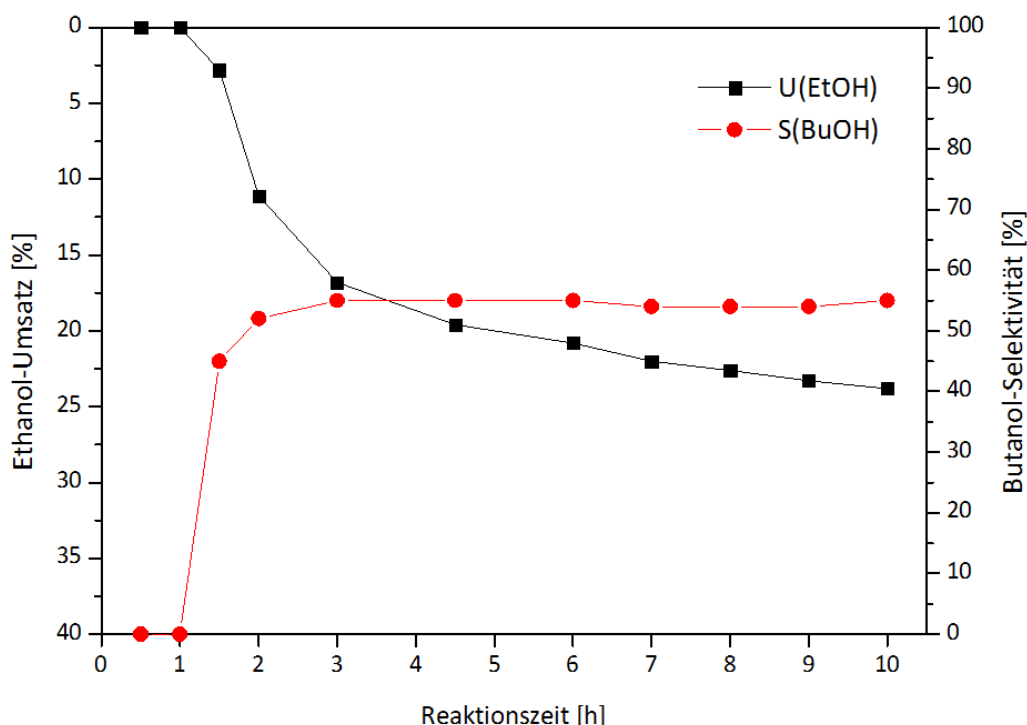


Abb. 29: Zeitlicher Verlauf des Ethanol-Umsatzes und der Butanol-Selektivität in der Reaktion von Ethanol an 20,7% Ni/Al₂O₃ (HTC-500) im Batch-Reaktor. Reaktionsbedingungen: Batch; 250 °C; 1500 U/min; 3,3 g HTC-500; 100 mL Ethanol; 10 h; Reduktion: keine.

Die eigenen Ergebnisse in Abb. 29 zeigen, wie Abb. 28, einen starken Anstieg des Ethanol-Umsatzes am Anfang der Reaktion, der sich nach 3 h deutlich verlangsamt. Im Vergleich zur Literatur wird aber in einer kürzeren Reaktionszeit von 10 h anstatt 72 h ein Umsatz von nahezu 25% erreicht. Hingegen ist der Verlauf der Butanol-Selektivität qualitativ sehr ähnlich zu dem in Abb. 28, wofür aber die Butanol-Selektivität nach 3 h Reaktionszeit mit ca. 55% deutlich unter dem Literaturwert von 80% liegt.

Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass die von Riitonen et al. beschriebenen Ergebnisse nicht reproduziert werden konnten. So wurde nach 10 h Reaktionszeit ein vergleichbarer Ethanol-Umsatz von 24% erzielt, aber auch eine um 25% niedrigere Butanol-Selektivität von 55%. Zudem wurden sowohl höhere Umsätze als auch eine konstante Butanol-Selektivität in einer viel kürzeren Reaktionszeit erreicht. Des Weiteren gaben Riitonen et al. ein Druck von 70 bar an, der im Verlauf der Reaktion auf 83 bar anstieg und dann konstant blieb. Dagegen erhöhte sich der Druck kontinuierlich in dem eigenen Versuch und betrug nach 10 h Reaktionszeit 109 bar. Auf Grundlage des Reaktionsverlaufes in Abb. 29 wurden, wenn nicht anders angegeben, alle nachfolgenden Versuche im Batch-Reaktor mit einer Reaktionszeit von 8 h durchgeführt und die erste Probenahme erfolgte nach 2 h.

Um die im Vergleich zur Literatur niedrigere Butanol-Selektivität zu erklären, sind in Abb. 30 die Selektivitätsverläufe der identifizierbaren Nebenprodukte über die Reaktionszeit aufgetragen. Alle Nebenprodukte lassen sich in eine von drei Gruppen einordnen:

- (A) Intermediate der Guerbet-Reaktion von Ethanol: Acetaldehyd (AcH) und Butanal (BuH)
- (B) Folgeprodukte: 2-Ethylbutanol (2-EtBuOH) und 1-Hexanol (HexOH)
- (C) Nebenprodukte: Diethylether (Et₂O) und Ethylacetat (EtOAc)

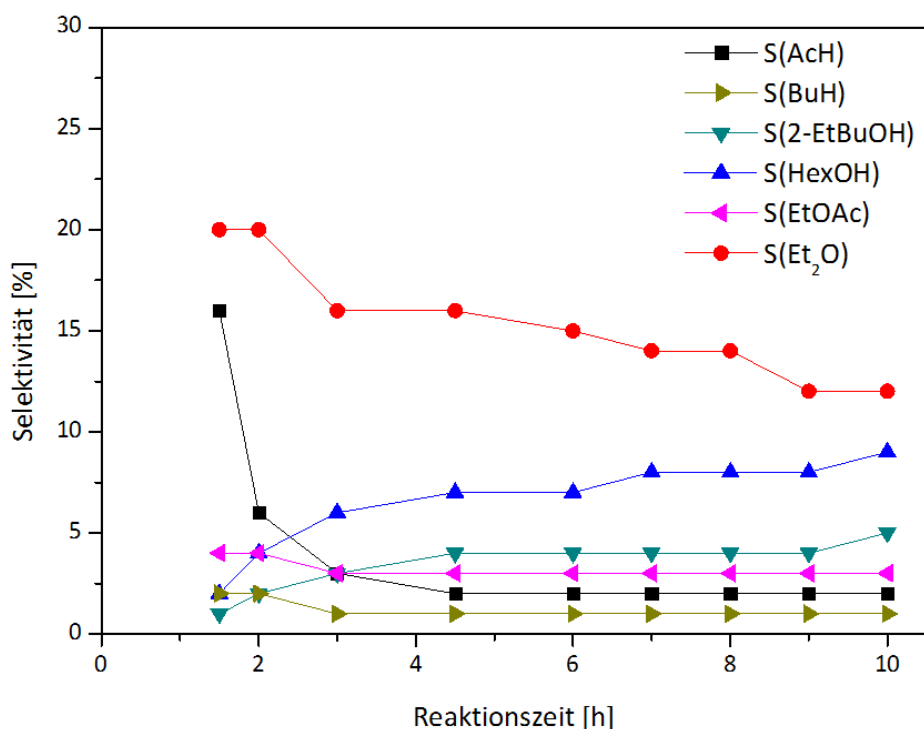


Abb. 30: Zeitliche Selektivitätsverläufe von Folge- und Nebenprodukten der Reaktion von Ethanol an 20,7% Ni/Al₂O₃ (HTC-500) im Batch-Reaktor. Reaktionsbedingungen: Batch; 250 °C; 1500 U/min; 3,3 g HTC-500; 100 mL Ethanol; 10 h; Reduktion: keine.

Zu Beginn der Reaktion werden hauptsächlich Diethylether (S = 20%) und Acetaldehyd (S = 16%) gebildet, deren Selektivitäten aber nach 10 h Reaktionszeit auf 12% bzw. 2% abnehmen (Abb. 30). Die Selektivitäten der höheren Guerbet-Alkohole 2-Ethylbutanol und 1-Hexanol steigen dagegen im Verlauf der Reaktion an und erreichten nach 10 h 5% bzw. 9%. Einen nahezu konstanten zeitlichen Verlauf der Selektivitäten weisen sowohl Butanal (S = 1%) als auch Ethylacetat (3%) auf.

Von Riitonen et al. wurde auch die Bildung der Nebenprodukte Acetaldehyd, Ethylacetat, Diethylether, Butanal und 1-Hexanol beschrieben, für die aber keine Selektivitäten angegeben wurden und somit ist ein Vergleich mit den eigenen Ergebnissen nicht möglich. Dennoch können einige Rückschlüsse aus den Selektivitätsverläufen in Abb. 29 und 30 gezogen werden:

- Die hohe Selektivität von Diethylether deutet auf eine große Anzahl von sauren Lewis- und/oder Brønsted-Zentren auf der Katalysatoroberfläche hin.^[54, 81, 82]

- Der Abfall der Diethylether-Selektivität im Verlauf der Reaktion könnte mit einer Deaktivierung der für die Bildung von Diethylether verantwortlichen sauren Zentren an der Katalysatoroberfläche zusammenhängen.
- Im Produktspektrum konnte keine Essigsäure nachgewiesen werden, womit Ethylacetat wahrscheinlich durch die Tishchenko-Reaktion gebildet wurde.^[83]
- Die starke Abnahme der Acetaldehyd-Selektivität um 10% nach 1,5 h könnte mit der im gleichen Zeitraum beobachteten Zunahme der Butanol- (+7%), 1-Hexanol- (+2%) und 2-Ethylbutanol-Selektivität (1%) erklärt werden, da für die Bildung aller drei Alkohole Acetaldehyd benötigt wird.

In der Arbeit von Riitonen et al. wurde zudem weder der Einfluss der Rührgeschwindigkeit noch der Katalysatormenge auf die Guerbet-Reaktion untersucht. Daher wurden in Versuchen mit dem Katalysator HTC-500 im Batch-Reaktor zwei weitere Rühr-geschwindigkeiten (200 U/min, 1000 U/min) getestet. Auf Grundlage der dabei erzielten Ergebnisse wurde dann mit 200 U/min der Einfluss der Katalysatormenge auf die Reaktion in einer weiteren Versuchsreihe studiert. Die Ergebnisse beider Versuchsreihen sind in Abb. 31 zusammengefasst.

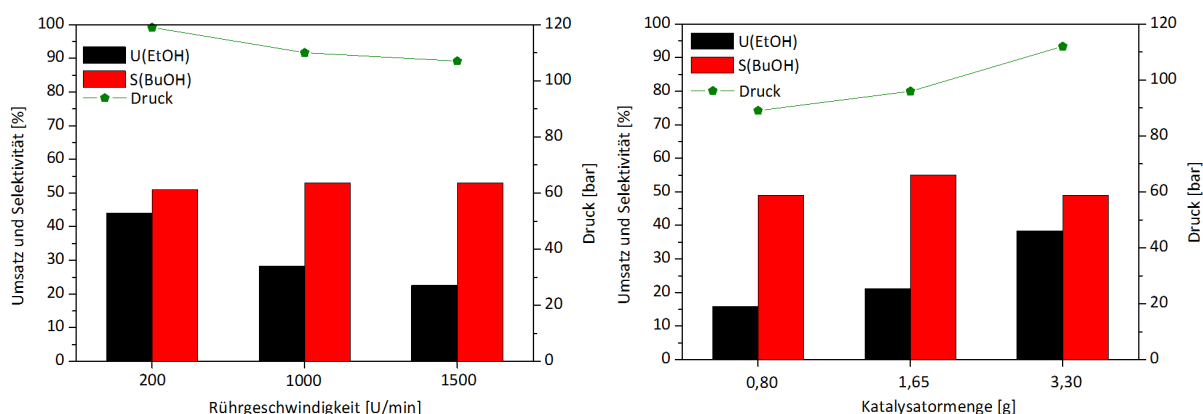


Abb. 31: Einfluss der Rührgeschwindigkeit und der eingesetzten Katalysatormenge auf den Ethanol-Umsatz und die Butanol-Selektivität in der Guerbet-Reaktion von Ethanol an 20,7% Ni/Al₂O₃ (HTC-500). Reaktionsbedingungen: (**links**) 250 °C; 100 mL Ethanol; 3,3 g HTC-500; 8 h; (**rechts**) 250 °C, 100 mL Ethanol; 200 U/min; 8 h; Reduktion: keine.

In Abb. 31 (**links**) sinkt mit steigender Rührgeschwindigkeit von 200 U/min auf 1500 U/min (Abb. 31, links) nach 8 h Reaktionszeit sowohl der Ethanol-Umsatz von 44% auf 23% als auch der Druck von 119 bar auf 107 bar. Dagegen werden für alle drei Rührgeschwindigkeiten nahezu identische Butanol-Selektivitäten von 51-53% erreicht. Aufgrund des höheren Ethanol-Umsatzes bei 200 U/min wurde im Anschluss mit dieser Geschwindigkeit eine Versuchsreihe mit Katalysatormengen von 0,8 g, 1,65 g und 3,3 g durchgeführt (Abb. 31; **rechts**). Wie erwartet führt eine Erhöhung der Katalysatormenge von 0,8 g auf 3,3 g zu einer Steigerung des Ethanol-Umsatzes von 16% auf 38%. Des Weiteren wird gleichzeitig ein Druckanstieg von 89 bar auf 112 bar beobachtet, was auf eine vermehrte Bildung von gasförmigen Produkten zurückgeführt werden könnte. Die höchste Butanol-Selektivität von 55% ($U_{EtOH} = 21\%$) wird bei einer eingesetzten Katalysatormenge von 1,65 g erreicht.

Auf Grundlage der Ergebnisse des Katalysators HTC-500 (20,7% Ni/Al₂O₃) im Batch-Reaktor wurden die in Tab. 14 aufgelisteten Reaktionsbedingungen als Standardbedingungen für alle folgenden Versuche im Batch-Reaktor festgelegt.

Tab. 14: In dieser Arbeit verwendete Standardbedingungen für die diskontinuierliche Reaktionsführung (Batch).

Reaktionsführung	T [°C]	v _{Rühr.} [U/min]	V _{Ethanol} [mL]	m _{Kat.} [g]	p [bar]
Batch	250	200	100	1,65	variabel

5.1.2. Kontinuierliche Reaktionsführung (Festbett-Reaktor)

Ghaziaskar et al.^[58] waren die ersten, die einen einstufigen kontinuierlichen heterogen-katalysierten Prozess zur Herstellung von Butanol mit unverdünntem Ethanol unter überkritischen Reaktionsbedingungen beschrieben haben. Dafür setzten sie als Katalysatoren Ni/Al₂O₃ (Al₂O₃: SCCa-5-150) in einem kontinuierlichen Festbett-Reaktor ein und untersuchten den Einfluss der Metallbeladung auf die Guerbet-Reaktion. Die höchste Butanol-Selektivität von 62% bei U_{EtOH} = 35% konnte mit einem 8% Ni/Al₂O₃ (Al₂O₃: SCCa-5-150) bei 250 °C und 176 bar erzielt werden.

Auf Grundlage der Arbeiten von Ghaziaskar et al. sollten im Folgenden die Ergebnisse des 8% Ni/Al₂O₃ (Al₂O₃: SCCa-5-150) Katalysators reproduziert werden. Dafür wurde zunächst der Katalysator mittels der IW-Methode präpariert und anschließend im Formiergasstrom (5% H₂ in N₂) reduziert. Der katalytische Versuch wurde anschließend in einem kontinuierlichen Gasphasenreaktor (Fa. PID Eng&Tech, Festbett) unter den in der Literatur beschriebenen Reaktionsbedingungen (250 °C; 0,5 mL/min Ethanol, WHSV = 6,8) durchgeführt. Dabei konnte, bedingt durch Limitierungen des verwendeten Reaktors, anstatt von 176 bar nur ein Druck von 70 bar verwendet werden. Der Vergleich der in der Literatur beschriebenen Ergebnisse mit den eigenen Ergebnissen zeigt Tab. 15.

Tab. 15: Vergleich der in der Literatur beschriebenen Ergebnisse von Ghaziaskar et al. mit den eigenen erzielten Ergebnissen für 8% Ni/Al₂O₃ (Al₂O₃: SCCa-5-150) im kontinuierlichen Festbett-Reaktor. Reaktionsbedingungen: 250 °C; 0,5 mL/min Ethanol-Fluss; 3,5 g Katalysator; steady-state; Reduktion: 500 °C; 8 h; Formiergas (5% H₂ in N₂).

	U(EtOH,%)	S(BuOH,%)	S(HexOH,%)
Ghaziaskar et al., 176 bar ^[58]	35	62	20
Diese Arbeit, 70 bar	13	58	8

Im Vergleich zur Literatur mit einem Umsatz von 35% und einer 1-Hexanol-Selektivität von 20% wurden in dieser Arbeit mit 13% (U_{EtOH}) bzw. 8% (S_{HexOH}) deutlich niedrigere Werte erreicht. Dagegen lag die Butanol-Selektivität mit 58% nur um 4% unter dem Literaturwert. Der Grund für die Abweichungen lässt sich mit dem unterschiedlichen Druck erklären, der eine höhere Dichte der Reaktionsmischung zur Folge hat und damit zu einer höheren Konzentration

dieser am Katalysator führt.^[58] Dadurch vergrößert sich der Umsatz und die Bildung von höheren Guerbet-Alkoholen, wie z.B. Hexanol, wird begünstigt. Dennoch zeigt sich, dass die Ergebnisse von Ghaziaskar et al., im Gegensatz zu denen von Riitonen et al., teilweise reproduziert werden konnten und der verwendete niedrigere Druck nur einen geringfügigen Einfluss auf die Butanol-Selektivität ausübte.

In der Arbeit von Ghaziaskar et al. wurden zudem systematische Untersuchungen zur Reaktionstemperatur und dem Druck durchgeführt, aber nicht zur Ethanolflussrate und damit zur Verweilzeit. Deswegen wurden in dieser Arbeit zwei weitere Flussraten (0,25 mL/min; 0,50 mL/min) im kontinuierlichen Festbett-Reaktor getestet, um den Einfluss der Verweilzeit näher zu betrachten. Die Ergebnisse der Versuche zeigt Abb. 32.

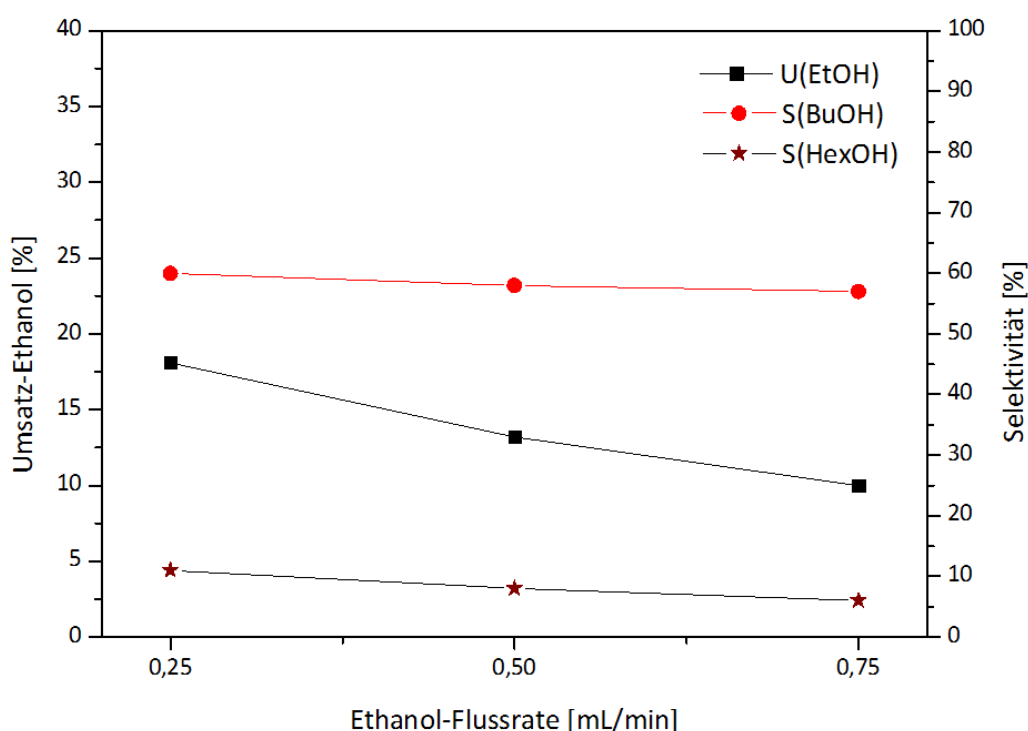


Abb. 32: Variation der Ethanolflussrate mit 8% Ni/Al₂O₃ (SCCa-5-150) im kontinuierlichen Festbett-Reaktor. Reaktionsbedingungen: Konti; 250 °C; 70 bar; 3,5 g Katalysator; steady-state; Reduktion: 500 °C, 8 h, Formiergas (5% H₂ in N₂).

Die Versuche zur Ethanolflussrate in Abb. 32 verdeutlichen die Abhängigkeit des Umsatzes und der Hexanol-Selektivität gegenüber der Verweilzeit der Reaktionsmischung im Reaktor. Mit zunehmender Flussrate sowie einer damit verbundenen kürzeren Verweilzeit sinkt der Ethanol-Umsatz von 18% (0,25 mL/min) auf 10% (0,75 mL/min) und die Hexanol-Selektivität von 11% auf 6% ab. Dagegen hat die kürzere Verweilzeit nur einen geringeren Einfluss auf die Butanol-Selektivität, da diese sich um 3% auf 57% (0,75 mL/min) verringert. Mit einem erzielten Umsatz von 18% und einer Butanol-Selektivität von 60% hat sich eine Flussrate von 0,25 mL/min als am geeignetsten herausgestellt.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurden die in Tab. 16 aufgelisteten Standardbedingungen für die kontinuierliche Reaktionsführung (Konti) definiert.

Tab. 16: In dieser Arbeit verwendete Standardbedingungen für die kontinuierliche Reaktionsführung (Konti).

Reaktionsführung	T [°C]	p [bar]	Flussrate _{EtOH} [mL/min]	m _{Kat.} [g]
kontinuierlich (Festbett)	250	70	0,25	3,5

5.1.3. Zusammenfassung

Die zur Etablierung von Standardreaktionsbedingungen durchgeführten Versuche mit in der Literatur beschriebenen Katalysatoren ergaben, dass sowohl die Ergebnisse von Riitonen et al. im Batch-Reaktor als auch die von Ghaziaskar et al. im kontinuierlichen Festbett-Reaktor nicht bzw. nur teilweise reproduziert werden konnten. So lag die Butanol-Selektivität mit ca. 55% deutlich unter der von Riitonen et al. angegebenen Selektivität von 80%, obwohl identische Reaktionsbedingungen gewählt wurden und der gleiche kommerziell erhältliche Katalysator (20,7% Ni/Al₂O₃; HTC-500) eingesetzt wurde. Dafür wurde ein Ethanol-Umsatz von 25% schon nach 10 h anstatt von 72 h, wie in der Literatur beschrieben, erreicht. In den weiterführenden Versuchen zur Bestimmung der optimalen Rührgeschwindigkeit und Katalysatormenge in der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol mit 20,7% Ni/Al₂O₃ (HTC-500) im Batch-Reaktor stellten sich 200 U/min und 1,65 g Katalysator als am geeignetsten heraus.

Hingegen konnte mit einem selbst-präparierten 8% Ni/Al₂O₃ (Al₂O₃: SCCa-5-150) Katalysator im kontinuierlichen Festbett-Reaktor im Vergleich zu Ghaziaskar et al. eine nur geringfügig niedrigere Butanol-Selektivität von 58% (Ghaziaskar et al.: 62%) erzielt werden. Dabei lag der Ethanol-Umsatz mit 13% deutlich unter dem von Ghaziaskar et al. beschriebenen von 35%. Vermutlich können diese Unterschiede auf den in dieser Arbeit verwendeten und gerätetechnisch limitierten geringeren Druck von 70 bar (Ghaziaskar et al.: 176 bar) zurückgeführt werden. Als optimale Ethanol-Flussrate erwies sich ein Fluss von 0,25 mL/min.

Basierend auf den Ergebnissen der Versuche mit in der Literatur beschriebenen Katalysatoren wurden die in Tab. 17 aufgelisteten Standardreaktionsbedingungen für die diskontinuierliche (Batch) und kontinuierliche Reaktionsführung (Konti-Reaktor) der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol definiert.

Tab. 17: Standardreaktionsbedingungen für die diskontinuierliche (Batch) und kontinuierliche Reaktionsführung (Konti).

Reaktionsführung	T [°C]	P [bar]	V _{Ethanol} [mL]	Flussrate _{EtOH} [mL/min]	m _{Kat.} [g]	V _{Rühr.} [U/min]
diskontinuierlich (Batch)	250	variabel	100	–	1,65	200
kontinuierlich (Festbett)	250	70	–	0,25	3,5	–

5.2. Entwicklung von Katalysatoren für die Guerbet-Reaktion von Ethanol

Der Literatur nach sind zwei Eigenschaften des Katalysators entscheidend für die Aktivität und Selektivität in der Guerbet-Reaktion von Alkoholen. Die erste hängt mit den Säure-Base-Eigenschaften des Katalysators zusammen, da in den beschriebenen aktiven Alkoholkupplungssystemen gewöhnlich Alkalimetalle, -hydroxide oder -salze im Reaktionsmedium gelöst werden oder im Fall von heterogenen Katalysatoren diese eine Feststoffbase, wie z.B. MgO, als wichtige Komponente aufweisen. Die andere Eigenschaft beruht auf der Fähigkeit des Katalysators die Dehydrierung des Edukt-Alkohols zu ermöglichen bzw. zu begünstigen.^[12,84-93] Typische Metalle die dafür verwendet wurden sind z.B. Platin^[94], Kupfer^[95-97] und Nickel.^[58,60] Auch Metalloxide, wie z.B. MgO^[61,65], können bei entsprechend hohen Temperaturen die Dehydrierung von Alkoholen katalysieren.

Zudem verdeutlicht Tab. 7 (siehe 3.15.), dass Metallträgerkatalysatoren in der heterogen-katalysierten Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol bei niedrigeren Temperaturen höhere Ethanol-Umsätze und Butanol-Selektivitäten als Säure-Base-Vollkatalysatoren erzielen. Auf Grundlage der in der Literatur beschriebenen Ergebnisse und der katalytischen Versuche im Batch- und Konti-Reaktor in 5.1. mit Ni/Al₂O₃ Katalysatoren liegt der Fokus der Katalysatorentwicklung (Kapitel 5) in der Entwicklung sowohl von Voll- als auch Metallträgerkatalysatoren. Dafür wurden zunächst in der Patent- und sonstigen Literatur beschriebene Vollkatalysatoren sowie einige weitere Katalysatorsysteme mit den in 5.1. etablierten Standardbedingungen im Batch-Reaktor auf ihren Ethanol-Umsatz und ihre Butanol-Selektivität getestet. Die Ergebnisse der Versuche bildeten dann die Grundlage zur Untersuchung der Katalysatorsysteme MgO, HAP, HT und Al₂O₃ in weiteren Aspekten, wie z.B. des Mg/Al-Verhältnis bei HT oder der Modifikation von Al₂O₃. Des Weiteren wurden verschiedene 10% M/Al₂O₃ (KR-90) Katalysatoren präpariert und diese dann in Screening-experimenten miteinander verglichen. Anschließend wurde der Einfluss der Metallbeladung mit den Metallen Co, Ir, Ni und Pt im Katalysatorsystem M/Al₂O₃ (KR-90) näher studiert. In weiteren Screeningversuchen wurden zudem verschiedene 1%-ige Metallträger-katalysatoren im Batch-Reaktor eingesetzt und bezüglich ihrer Butanol-Selektivität und des Ethanol-Umsatzes untersucht. Zusätzlich wurde noch der Einfluss der Cobaltbeladung von Cobaltträgerkatalysatoren (Co/HAP, Co/HT, Co/MgO) näher betrachtet und abschließend die

Langzeitstabilität von 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) im Batch-Reaktor sowie von 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) und 10% Ni/Al₂O₃ (KR-90) im Konti-Reaktor analysiert.

5.2.1. Screening von Säure-/Base-Katalysatoren mit Trägerfunktion

Für die Entwicklung eines aktiven und selektiven Katalysators in der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol wurde als erstes ein Screening von potentiellen (Säure-/Base-Katalysatoren mit Trägerfunktion (Trägermaterialien) unter Standardbedingungen im Batch-Reaktor durchgeführt. Die Auswahl einiger der getesteten Materialien, wie z.B. des basischen Zeolithen NaY^[64], von HT^[72], HAP^[59], Aktivkohle^[66], MgO^[61] und Al₂O₃^[60], erfolgte basierend auf Veröffentlichungen in der Literatur. Zusätzlich wurden die für viele katalytische Anwendungen gängigen Trägermaterialien SiO₂, TiO₂ und ZrO₂^[98], als auch der Zeolith ZSM-5 und die beiden Metalloxide La₂O₃ und CeO₂ untersucht. Bis auf Aktivkohle und HAP handelte es sich bei allen eingesetzten Materialien um Metalloxide oder Mischoxide (HT, NaY, ZSM-5). In Tab. 18 sind die eingesetzten Trägermaterialien mit ihren Textureigenschaften (BET, Porenvolumen, Porendurchmesser) aufgelistet.

Tab.18: BET-Fläche, Porenvolumina und Porendurchmesser der in den Screeningversuchen eingesetzten Trägermaterialien.

Trägermaterial	Firma	BET	Porenvolumen	Porendurchmesser
		[m ² /g]	[mL]	[nm]
ZSM-5	Evonik	62	0,20	3
NaY	Sigma-Aldrich	476	0,36	3
HT (Pural Mg 30)	Sasol	159	0,61	15
HAP	Sigma-Aldrich	30	0,37	50
Aktivkohle (C)	Norit	157	0,86	5
Al ₂ O ₃ (KR-90)	Sasol	100	0,64	26
SiO ₂	Sigma-Aldrich	256	1,02	16
TiO ₂	Sachtleben-Chemie	6	0,05	32
ZrO ₂	Chempur	12	0,13	43
La ₂ O ₃	Alfa-Aesar	3	0,03	47
CeO ₂	Chempur	2	0,02	50
MgO	Sigma-Aldrich	29	0,32	10

Unter den untersuchten Trägermaterialien (Abb. 18) befanden sich mit MgO eine starke Feststoffbase, mit ZSM-5 eine Feststoffsäure sowie mehrere Säure-Base-Katalysatoren, wie z.B. HT, HAP und ZrO₂. Die BET-Oberflächen der Materialien liegen dabei im Bereich von 2 m²/g bis 476 m²/g, die Porenvolumina zwischen 0,02-0,86 mL/min und die Porendurchmesser zwischen 3-50 nm.

Um geeignete Trägermaterialien für die weitere Katalysatorentwicklung auszuwählen, wurden die Materialien aus Tab. 18 unter Standardbedingungen im Batch-Reaktor eingesetzt. Zum Vergleich wurde auch ein Versuch ohne Katalysator im Batch-Reaktor durchgeführt, bei dem keine Reaktion des Ethanols beobachtet werden konnte. Die erzielten Ergebnisse wurden bezüglich des Ethanol-Umsatzes, der Butanol-, Acetaldehyd- und Diethylether-Selektivität in den Abb. 33 und 34 miteinander verglichen. Die Betrachtung der Acetaldehyd-Selektivität war erforderlich, da es sich bei der Dehydrierung von Ethanol zu Acetaldehyd vermutlich um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol handelt.^[99] Zusätzlich wurde auch die Bildung von Diethylether, die an sauren Zentren der Katalysatoroberfläche abläuft, aufgrund der konkurrierenden Stellung dieser Reaktion zur Dehydrierung von Ethanol bei hohem Druck untersucht.^[82,100]

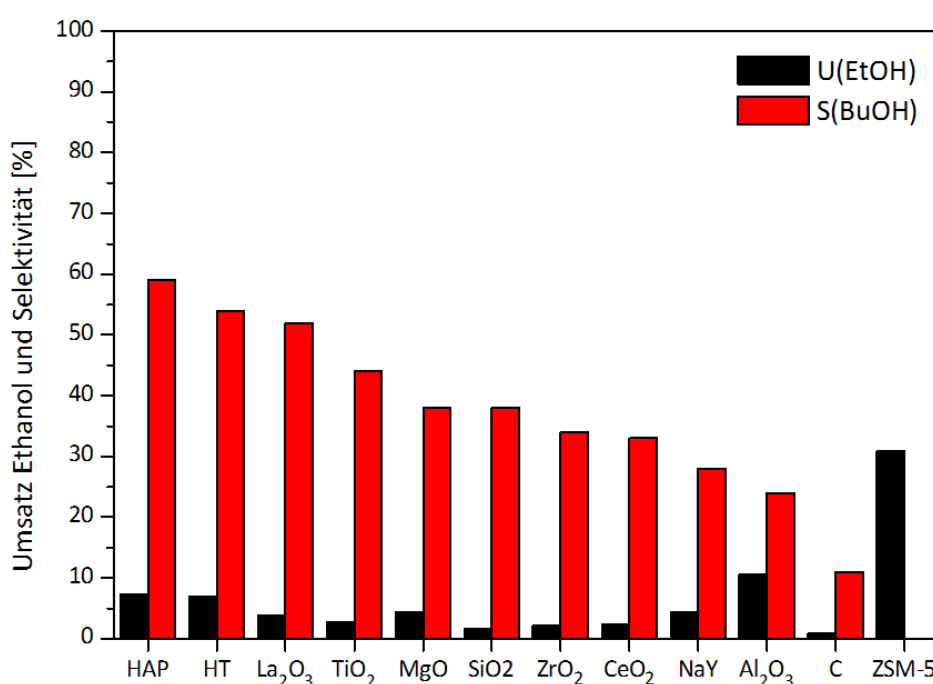


Abb. 33: Screening von Vollkatalysatoren in der Guerbet-Reaktion Reaktion von Ethanol zu Butanol im Batch-Reaktor. Vergleich des Ethanol-Umsatzes und der Butanol-Selektivität. Reaktionsbedingungen: Batch; 250 °C; 100 mL EtOH; 200 U/min; 1,65 g Katalysator; 70-105 bar; 8 h.

Wie Abb. 33 zeigt, setzen alle getesteten Trägermaterialien Ethanol im betrachteten Reaktionszeitraum (8 h) mit Umsätzen zwischen 1% (Aktivkohle) und 31% (ZSM-5) um. Die höchsten Umsätze werden für ZSM-5 (31%), Al₂O₃ (10,5%), HAP (7%) und HT (7%) erzielt. Des Weiteren bilden bis auf den Zeolithen ZSM-5 alle Trägermaterialien Butanol mit Selektivitäten von 11-59%, die in der Reihe HAP (59%) > HAT > (54%) > La₂O₃ (52%) abnehmen.

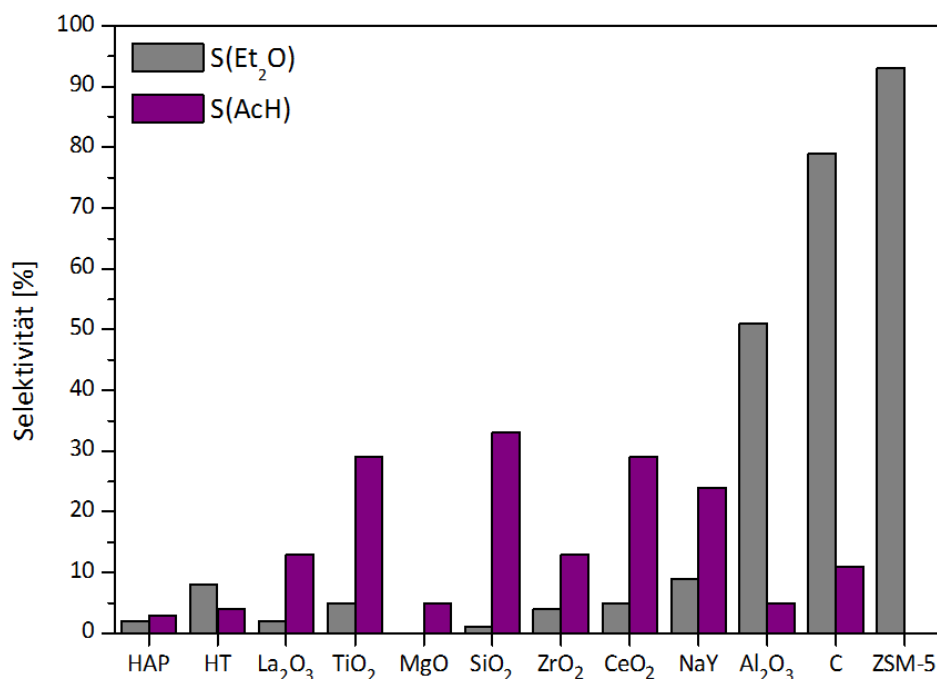


Abb. 34: Screening von Vollkatalysatoren in der Guerbet-Reaktion Reaktion von Ethanol zu Butanol im Batch-Reaktor. Vergleich der Acetaldehyd- und der Diethylether-Selektivität. Reaktionsbedingungen: Batch; 250 °C; 100 mL EtOH; 200 U/min; 1,65 g Katalysator; 70-105 bar; 8 h (C: Aktivkohle).

Der Vergleich der Acetaldehyd- und Diethylether-Selektivitäten nach 8 h Reaktionszeit in Abb. 34 zeigt, dass bis auf MgO und ZSM-5 alle eingesetzten Trägermaterialien beide Produkte bilden. Dagegen kann keine Bildung von Diethylether für MgO und von Acetaldehyd für ZSM-5 beobachtet werden. Besonders hohe Diethylether-Selektivitäten weisen Al₂O₃ (51%), Aktivkohle (79%) und ZSM-5 (93%) auf. Bei den Acetaldehyd-Selektivitäten heben sich SiO₂ (33%), TiO₂ (29%) und CeO₂ (29%) hervor. Für MgO können zusätzlich große Mengen an Crotylalkohol (S = 17%) nachgewiesen werden. Mit den Ergebnissen können folgende Beobachtungen und Hypothesen abgeleitet werden:

- HAP und HT erzielen, wie in der Literatur beschrieben^[59,71,72], gute Ergebnisse in der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol mit Umsätzen von jeweils ca. 7% und Butanol-Selektivitäten von 59% bzw. 54%.
- Der saure Zeolith ZSM-5 bildete fast ausschließlich Diethylether (S = 93%) und kein Acetaldehyd, dagegen konnte der basische Zeolith NaY Ethanol auch zu Acetaldehyd dehydrieren. Somit scheinen basische Eigenschaften des Katalysators wichtig für die Dehydrierung von Ethanol zu sein.
- Anscheinend sind die sauren Eigenschaften der Feststoffbase MgO nicht ausreichend, um unter den gewählten Reaktionsbedingungen die Reaktion von Ethanol zu Diethylether zu katalysieren. Hingegen bildete MgO im Vergleich zu den anderen Katalysatoren in viel größeren Mengen das Intermediat Crotylalkohol (S = 17%).
- Acetaldehyd wurde bei allen Butanol bildenden Trägermaterialien als Produkt nachgewiesen, was auf eine intermediäre Stellung des Acetaldehyds in der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol hindeutet.

5.2.2. Untersuchung ausgewählter Säure-/Base-Katalysatoren mit Trägerfunktion

Für die Entwicklung geeigneter Trägermaterialien (Säure-/Base-Katalysatoren mit Trägerfunktion) wurden im Folgenden Hydroxyapatite (HAP), Hydrotalcite (HT), Magnesiumoxide (MgO) und Aluminiumoxide (Al_2O_3) unter verschiedenen Aspekten in der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol intensiver untersucht. Die Ziele dieser Untersuchungen bestanden in der Optimierung des Ethanol-Umsatzes, der Butanol- und der Guerbet-Selektivität sowie in der Ermittlung möglicher Einflussgrößen auf die Guerbet-Reaktion. Dabei fiel die Wahl auf Hydroxyapatite und Hydrotalcite aufgrund ihrer in 5.2.1. erzielten hohen Butanol-Selektivitäten von 59% (HAP) bzw. 54% (HT). Des Weiteren sollte mit den weiterführenden Versuchen auch die Bildung der großen Mengen Crotylalkohol, einem Intermediat der mehrstufigen Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol, an MgO ($S = 17\%$; 8 h) erklärt werden. Zusätzlich sollten auch Aluminiumoxide näher betrachtet werden, da das in 5.2.1. eingesetzte Al_2O_3 (KR-90) den mit Abstand höchsten Ethanol-Umsatz ($U = 10,5\%$; 8 h) der Butanol-bildenden Trägermaterialien erreichte.

5.2.2.1. Hydroxyapatite (HAP)

Hydroxyapatite [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; Ca/P-Verhältnis = 1,67] besitzen sowohl Lewis-saure (Ca^{2+}) als auch basische Zentren (kovalent gebundener O aus PO_4^{3-}), die für katalytische Reaktionen eine wichtige Rolle spielen. In mehreren Veröffentlichungen in der Literatur wurden die katalytischen Eigenschaften der HAP dem molaren Ca/P-Verhältnis zugeschrieben, wobei Hydroxyapatite mit geringem Ca/P-Verhältnis ($\text{Ca/P} < 1,67$) sich wie saure Katalysatoren und HAP mit hohem Ca/P-Verhältnis ($\text{Ca/P} > 1,67$) wie basische Katalysatoren verhalten. Es wurde zudem postuliert, dass der Verlust von Ca^{2+} -Ionen zu einem elektrischen Ungleichgewicht führt und dieses durch den Einbau von H^+ - und den Verlust von OH^- -Ionen kompensiert wird, wodurch die höhere Acidität bei niedrigen Ca/P-Verhältnissen erklärt werden kann.^[59,68,73,77]

Für die Herstellung von HAP wurde eine große Anzahl verschiedener Methoden entwickelt, die sich in nasse (Fällungsmethode) und trockene Prozesse einteilen lassen. Trockene Prozesse werden meistens dazu verwendet, um stöchiometrisches, hoch kristallines HAP zu synthetisieren. Dagegen werden nasse Prozesse zur Einstellung des Ca/P-Verhältnis von nicht stöchiometrischem HAP ($\text{Ca}_{10-z}(\text{HPO}_4)_z(\text{PO}_4)_{6-z}(\text{OH})_{2-z}$; $0 < z \leq 1$) eingesetzt, wodurch die Herstellung von feinem HAP ermöglicht wird und gleichzeitig die morphologischen Eigenschaften der HAP kontrolliert werden können.^[80]

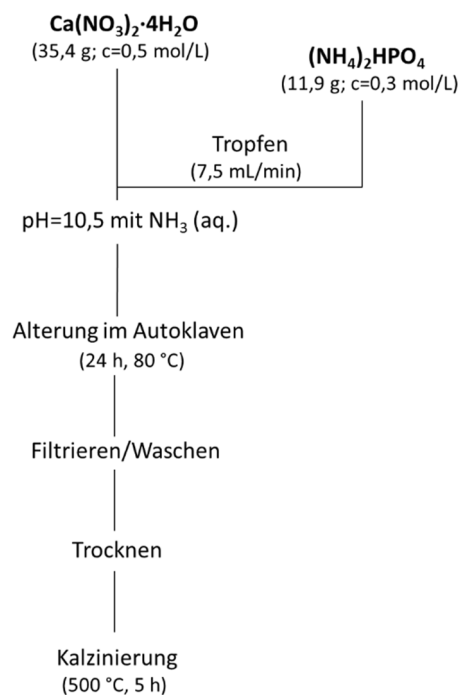


Abb. 35: Schematische Darstellung der Herstellung von HAP durch Fällung (nach Tsuchida et al.).^[80]

Auf Grundlage der Ergebnisse des kommerziellen HAP (Sigma-Aldrich) in den vorangegangenen Screeningversuchen und der in der Literatur beschriebenen Ergebnisse der HAP in der Guerbet-Rektion von Ethanol ($U_{\text{EtOH}} = 20\%$; $S_{\text{BuOH}} = 76\%$)^[59] wurden vier HAP mit einer von Tsuchida et al. entwickelten Fällungsmethode synthetisiert (Abb. 35).^[80] Die so hergestellten Katalysatoren wurden dann unter Standardbedingungen im Batch-Reaktor ($m_{\text{Kat.}} = 6,6\text{ g}$) eingesetzt. Die Ergebnisse der Versuche zeigt Abb. 36.

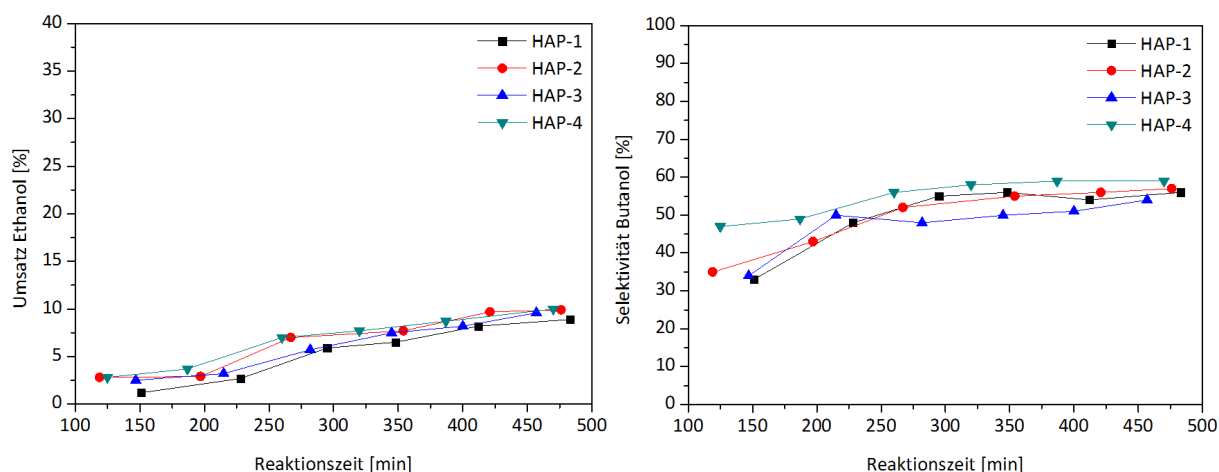


Abb. 36: Zeitlicher Verlauf der Ethanol-Umsätze (**links**) und Butanol-Selektivitäten (**rechts**) von synthetisierten HAP in der Guerbet-Rektion von Ethanol im Batch-Reaktor. Reaktionsbedingungen: Batch; 250 °C; 100 mL EtOH; 200 U/min; 6,6 g Katalysator; 8 h.

Alle selbst präparierten HAP weisen in Abb. 36 ähnliche zeitliche Verläufe ihrer Ethanol-Umsätze und Butanol-Selektivitäten auf. Nach 8 h Reaktionszeit liegen die Umsätze zwischen 9-10% und die Butanol-Selektivitäten bleiben konstant zwischen 54-59%.

Zusätzlich zu den katalytischen Tests wurden für jeden der vier HAP die BET-Oberfläche, das Porenvolumen und das Ca/P-Verhältnis bestimmt (Tab. 19).

Tab. 19: BET-Oberfläche, Porenvolumen und Ca/P-Verhältnisse der selbst-hergestellten HAP.

Katalysator	BET [m ² /g]	Porenvolumen [mL/g]	Ca/P-Verhältnis [Feststoff]
HAP-1	61	0,36	1,78
HAP-2	63	0,36	1,74
HAP-3	61	0,32	1,79
HAP-4	60	0,32	1,76

Die Charakterisierungsdaten aus Tab. 19 verdeutlichen die Reproduzierbarkeit der verwendeten Fällungsmethode, da für alle vier HAP sowohl die BET-Oberflächen (60-63 m²/g) als auch die Porenvolumina (0,32-0,36 mL/g) und das Ca/P-Verhältnis (1,74-1,79) nahezu identisch sind.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit der von Tsuchida et al. entwickelten Fällungsmethode HAP Katalysatoren mit reproduzierbaren katalytischen ($U_{\text{EtOH}} = 9\text{-}10\%$, $S_{\text{BuOH}} = 54\text{-}59\%$) und strukturellen Eigenschaften hergestellt werden können. Mit Ca/P-Verhältnissen von $\text{Ca/P} > 1,67$ sollten die selbst-präparierten HAP verstärkt basische Eigenschaften aufweisen, wodurch aber im Vergleich zum kommerziellen HAP (Sigma-Aldrich, $S_{\text{BuOH}} = 59\%$) keine höheren Butanol-Selektivitäten erzielt werden konnten.

5.2.2.2. Hydrotalcite (HT)

Hydrotalcite [$\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$] sind Magnesium-Aluminium-Hydroxycarbonate. Sie weisen eine Doppelschicht-Metallhydroxid-Struktur bestehend aus Magnesium- und Aluminiumhydroxid-Oktaedern auf, die über Oktaederkanten miteinander verbunden sind. Zur Herstellung von katalytisch aktiven Materialien werden die Hydrotalcite bei Temperaturen oberhalb von 300 °C thermisch in Mischoxide mit einer ungeordneten Struktur und einem Überschuss an zweiwertigen Kationen überführt. Diese Mischoxide besitzen im Vergleich zu den thermisch unbehandelten Hydrotalciten größere spezifische Oberflächen sowie Porenvolumina und weisen deutlich stärkere basische Eigenschaften auf. Kann die Basizität der Hydrotalcite hauptsächlich auf strukturelle Hydroxygruppen zurückgeführt werden, besitzen kalzinierte Hydrotalcite Zentren mit verschiedener Basenstärke. Darunter fallen schwach basische Hydroxygruppen, mittel bis mittelstarke $\text{Mg}^{2+}\text{-O}^{2-}$ -Paare und stark basische O^{2-} -Anionen.^[101-103] Dabei hat das Mg/Al-Verhältnis der kalzinierten Hydrotalcite einen entscheidenden Einfluss auf die Säure-Base Eigenschaften. Di Cosimo et al. konnten zeigen, dass die Art, Dichte und Stärke der basischen Zentren maßgeblich vom Al-Anteil bestimmt werden. Die Basizität von reinem MgO beruht fast ausschließlich auf den starken O^{2-} -Basenzentren und der Einbau von kleinen Mengen Al in die MgO-Struktur ($\text{Mg/Al} > 5$)

verringert die Basenstärke drastisch. Dagegen steigt die Basizität wieder bei höheren Al-Anteilen ($5 > \text{Mg/Al} > 1$) aufgrund von Al^{3+} -Ionen generierten Strukturdefekten, deren Folge eine koordinative Unsättigung benachbarter Sauerstoffatome ist. Nicht nur die Basizität korreliert mit dem Mg/Al-Verhältnis, sondern auch die katalytische Aktivität der Hydrotalcite in der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol. Es stellte sich hierbei ein Mg/Al Verhältnis von $5 > \text{Mg/Al} > 1$ für eine hohe Aktivität und Butanol-Selektivität am günstigsten heraus.^[104]

Im Folgenden wurde daher der Einfluss des Mg/Al-Verhältnisses auf die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol untersucht. Dafür wurden vier kommerziell erhältliche Hydrotalcite mit verschiedenen molaren Mg/Al-Verhältnissen (0,55; 1,25; 2,00; 2,95) zunächst kalzinieren (550 °C, 3 h) und mittels BET charakterisiert (Tab. 20). Diese HT wurden dann unter Standardbedingungen im Batch-Reaktor eingesetzt und ihre Produktselektivitäten mit denen von Al_2O_3 (KR-90) sowie MgO (Sigma-Aldrich) bei einem Umsatz von 8% verglichen (Abb. 37). Die zeitlichen Umsatzverläufe der Hydrotalcite zeigt die Abb. 91 (im Anhang 11.1). Zusätzlich zur Butanol- und Diethylether-Selektivität wurde aufgrund größerer gebildeter Mengen Crotylalkohol auch die Crotylalkohol-Selektivität betrachtet. Bei Crotylalkohol handelt es sich um ein potientes Intermediat der mehrstufigen Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol.

Tab. 20: Chemische Zusammensetzung, BET-Oberflächen und Porenvolumina der untersuchten HT, von Al_2O_3 (KR-90) und MgO (Sigma-Aldrich); Kalzinierung: 550 °C; 3 h.

Katalysator	Vorbehandlung	MgO/ Al_2O_3	Mg/Al,	BET	Porenvolumen
		[wt%]	[molares Verhältnis]	[m ² /g]	[mL/g]
Pural Mg30	Kalzinierung	30:70	0,55	159	0,61
Pural Mg50	Kalzinierung	50:50	1,25	114	0,34
Pural Mg61	Kalzinierung	61:39	2,00	109	0,22
Pural Mg70	Kalzinierung	70:30	2,95	99	0,24
Al_2O_3 (KR-90)	keine	0:100	–	100	0,64
MgO (Sigma-Aldrich)	keine	100:0	–	29	0,32

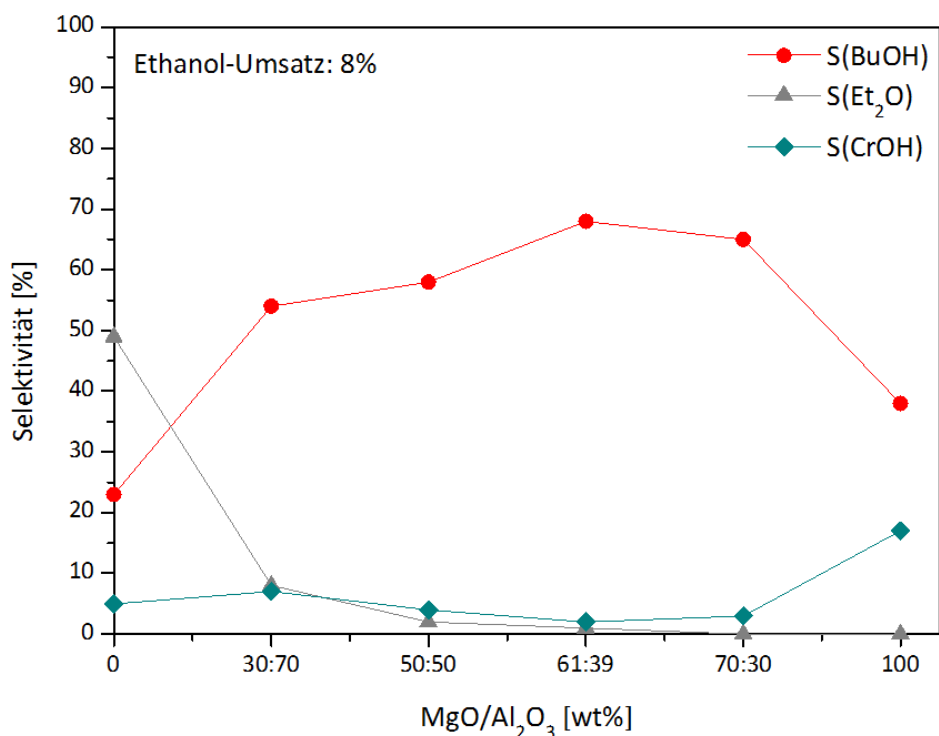


Abb. 37: Vergleich der Butanol-, Diethylether und Crotylalkohol-Selektivitäten von MgO, Al₂O₃ (KR-90) und Hydrotalciten mit verschiedenen Mg/Al-Verhältnissen in der Guerbet-Reaktion von Ethanol im Batch-Reaktor. Reaktionsbedingungen: Batch; 250 °C; 100 mL Ethanol; 200 U/min; 1,65 g Katalysator; 8 h; 8% Ethanol-Umsatz.

Aus Abb. 37 wird ersichtlich, dass sich mit zunehmendem MgO-Anteil die Diethylether-Selektivität von 49% für Al₂O₃ (KR-90) auf 0% für MgO (Sigma-Aldrich) verringert. Dagegen steigt die Butanol-Selektivität zunächst von 24% auf 68% für den MgO/Al₂O₃-61:39 Katalysator an, wonach aber eine weitere Erhöhung des Mg-Anteils zu niedrigeren Butanol-Selektivitäten führt. Für MgO wird dann nur noch eine Selektivität von 38% erreicht, die aber gleichzeitig im Vergleich mit den anderen Katalysatoren ($S_{\text{CrOH}} = 2\text{-}6\%$) mit einer höheren Crotylalkohol-Selektivität von 17% verbunden ist.

Mit den eigenen erzielten Ergebnissen können die Beobachtungen der Literatur bestätigt werden, dass für die katalytische Aktivität von Hydrotalciten in der Guerbet-Reaktion das Mg/Al-Verhältnis eine wichtige Rolle spielt. So inhibiert schon ein MgO-Anteil von 30% nahezu die Bildung von Diethylether und fördert die von Butanol. Des Weiteren sind bestimmte Mg/Al-Verhältnisse besonders günstig, um hohe Butanol-Selektivitäten in der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu erzielen. Somit scheinen für Hydrotalcite nicht nur Basenzentren sondern auch Säurezentren für die selektive Bildung von Butanol entscheidend zu sein.

Um die Eignung von Hydrotalciten als Katalysatoren für die Guerbet-Reaktion besser abschätzen zu können, fasst Tab. 21 die Ergebnisse der katalytischen Versuche nach 8 h Reaktionszeit zusammen.

Tab. 21: Vergleich der Ergebnisse von kalzinierten Hydrotalciten mit Al₂O₃ (KR-90) und MgO (Sigma-Aldrich) in der Guerbet-Reaktion von Ethanol im Batch-Reaktor (8 h Reaktionszeit). S(Guerbet): Summe der Butanol-, 2-Ethylbutanol und 1-Hexanol-Selektivität).

Katalysator	U(EtOH,%)	S(BuOH,%)	S(Guerbet,%)
Al ₂ O ₃ (KR-90)	10,5	24	0
Pural Mg50*	8,9	60	9
Pural Mg61*	8,0	68	12
Pural Mg70*	8,1	65	12
Pural Mg30*	8,0	55	6
MgO (Sigma-Aldrich)	8,7	38	0

*kalziniert: 550 °C, 3 h

Tab. 21 verdeutlicht, dass im Gegensatz zu Al₂O₃ (KR-90) und MgO (Sigma-Aldrich) die Hydrotalcite nach 8 h Reaktionszeit zusätzlich zu Butanol in größeren Mengen auch höhere Guerbet-Alkohole (1- Hexanol, 2-Ethylbutanol) mit Selektivitäten von 6-12% bildeten. Damit erreichen die Gesamtselektivitäten aller Guerbet-Alkohole, je nach eingesetztem Hydrotalcit, Werte zwischen 61-80%.

5.2.2.3. Magnesiumoxide (MgO)

Magnesiumoxid (MgO) ist ein basisches Metalloxid und wird bevorzugt durch Kalzinierung von Mg(OH)₂, MgCO₃ oder MgCl₂ hergestellt. Die Oberfläche von MgO besteht aus starken Elektronendonoren Sauerstoffanionen (O²⁻) und schwach elektronen-akzeptierenden Magnesiumkationen (Mg²⁺). Es kann einfach und kostengünstig produziert werden und besitzt eine geringe Löslichkeit in wässrigen und organischen Medien, wodurch ein Leaching und damit eine Desaktivierung des MgO vermindert wird.^[105] Aus diesen Gründen wird es in vielen katalytischen Reaktionen, wie z.B. der Dehydrierung von Alkoholen und der Aldolkondensation als Katalysator eingesetzt.^[106] Die Struktur und die damit verbundene katalytische Aktivität des MgO hängt von der Präparationsmethode ab. Diese hat auch einen maßgeblichen Einfluss auf die Art, Konzentration und Stärke der basischen Zentren auf der Katalysatoroberfläche. In der Literatur konnten die folgenden drei verschiedenen Basenzentren auf der Oberfläche nachgewiesen werden: O²⁻, Mg²⁺-O²⁻-Paare und OH-Gruppen.^[106,107] Wie bereits erwähnt, sind basische Eigenschaften des Katalysators für eine hohe Aktivität und Selektivität in der Guerbet-Reaktion wichtig und zu starke saure Eigenschaften begünstigen die Bildung von Nebenprodukten, wie z.B. Diethylether oder Ethylen. Daher sollten im Folgenden MgO mit unterschiedlichen basischen Eigenschaften hergestellt und in der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol als Katalysatoren getestet werden.

Bartley et al. konnten eine einfache Methode zur Herstellung von MgO mit hoher spezifischer Oberfläche (50-300 m²/g) und starken basischen Eigenschaften in der Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) Reaktion von Benzaldehyd mit verschiedenen Alkoholen entwickeln. Dafür kalzinieren sie (Mg(CO₃)₄Mg(OH)₂ Präkursoren bei Temperaturen zwischen 300-600 °C und untersuchten diese dann mittels BET, XRD und CO₂-TPD. Dabei stellten sie fest, dass für Kalzinierungstemperaturen von T < 325 °C keine Zersetzung des Präkursors zu MgO eintritt. Erst mit höheren Temperaturen von T > 325 °C entsteht MgO mit großer spezifischer Oberfläche und starken basischen Zentren, die eine Folge von Strukturdefekten auf der Katalysatoroberfläche sind. Schon mit Kalzinierungstemperaturen von T > 375 °C nimmt aufgrund der Bildung von kristallinen MgO die Anzahl an basischen Zentren wieder ab und mit T > 450 °C verringert sich zusätzlich auch die spezifische Oberfläche.^[105]

Basierend auf den Arbeiten von Bartley et al. wurde der Präkursor (MgCO₃)₄Mg(OH)₂ bei vier verschiedenen Temperaturen (325 °C, 375 °C, 425 °C, 475 °C) kalzinert und mittels BET charakterisiert. Die texturalen Eigenschaften der MgO sind in Tab. 22 aufgelistet.

Tab. 22: Texturale Eigenschaften der selbst-präparierten MgO und eines kommerziellen MgO (Sigma-Aldrich).

Katalysator	BET [m ² /g]	Porenvolumen [mL/g]	Porenradius [nm]
MgO (Sigma-Aldrich)	29	0,32	10
MgO (325 °C)	46	0,36	31
MgO (375 °C)	158	0,55	14
MgO (425 °C)	131	0,55	17
MgO (475 °C)	87	0,58	26

Der Vergleich der texturalen Eigenschaften der MgO zeigt, dass alle selbst-präparierten MgO mit 46-158 m²/g eine höhere spezifische Oberfläche als das kommerzielle MgO (Sigma-Aldrich) aufweisen. Für MgO (375 °C) wird eine maximale Oberfläche von 158 m²/g erhalten. Die Porenvolumina und Porenradien liegen dabei zwischen 0,32-0,58 mL/min bzw. 10-31 nm.

Das kommerzielle MgO (Sigma-Aldrich) und die vier selbst-präparierten MgO wurden als Katalysatoren in der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol unter Standardbedingungen im Batch-Reaktor eingesetzt. Die Katalysatoren wurden dann bezüglich ihres Umsatzes nach 8 h Reaktionszeit (Abb. 38) und ihrer Selektivitäten zu Butanol und Crotylalkohol bei U_{EtOH} = 4,5% (Abb. 39) miteinander verglichen. Die zeitlichen Umsatzverläufe sind exemplarisch für MgO (Sigma-Aldrich), MgO (325 °C) und MgO (425 °C) in Abb. 92 (Anhang 11.1.) dargestellt. Aufgrund der hohen Crotylalkohol-Selektivität des kommerziellen MgO (Sigma-Aldrich) in 5.2.1. sollten zusätzlich für MgO die Bildung von Crotylalkohol und dessen Rolle in der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol näher betrachtet werden.

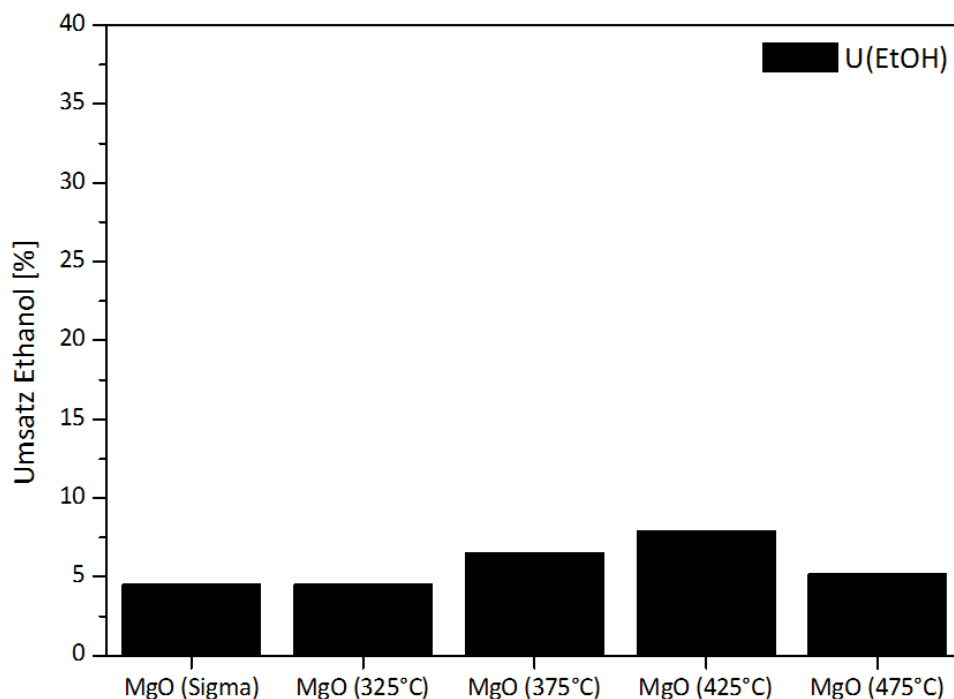


Abb. 38: Vergleich des Ethanol-Umsatzes von verschiedenen MgO Katalysatoren in der Guerbet-Reaktion von Ethanol im Batch-Reaktor. Reaktionsbedingungen: Batch; 250 °C; 100 mL Ethanol; 200 U/min; 1,65g Katalysator; 8 h.

In Abb. 38 erreichen alle eingesetzten MgO erreichen nach 8 h Reaktionszeit Ethanol-Umsätze zwischen 4,5% und 8%. Dabei werden nahezu identische Umsätze für MgO (Sigma-Aldrich), MgO (325 °C) und MgO (475 °C) erzielt.

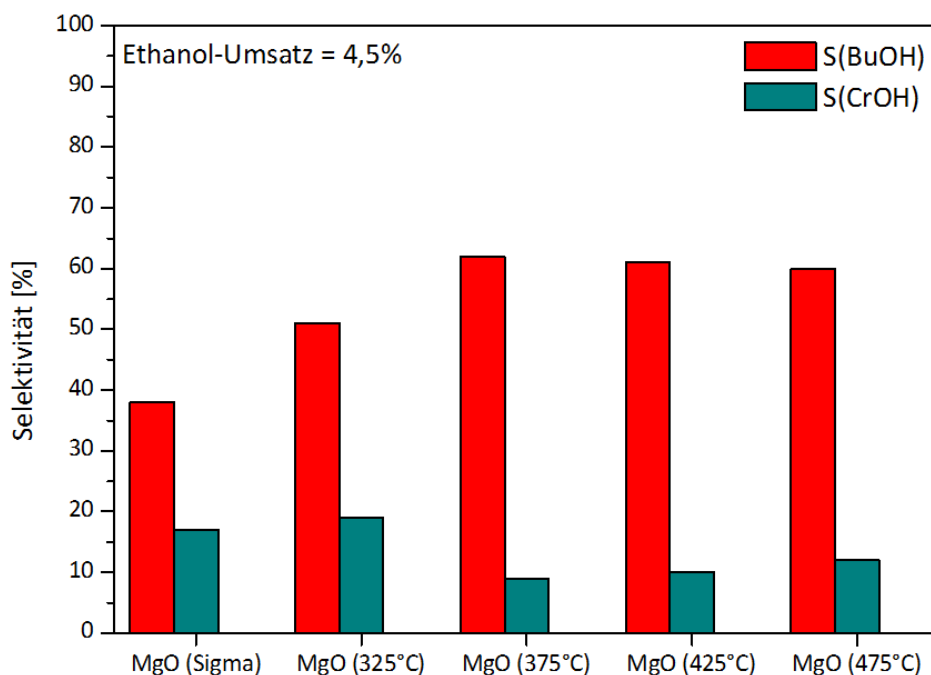


Abb. 39: Vergleich der Butanol- und Crotylalkohol-Selektivitäten von verschiedenen MgO in der Guerbet-Reaktion von Ethanol im Batch-Reaktor. Reaktionsbedingungen: Batch; 250 °C; 100 mL Ethanol; 200 U/min; 1,65 g Katalysator; 4,5% Ethanol-Umsatz.

In Abb. 39 bilden auch die selbst-präparierten MgO unter den gewählten Reaktionsbedingungen kein Diethylether, aber weisen dafür im Vergleich zum kommerziellen MgO (Sigma-Aldrich, $S_{\text{BuOH}}=38\%$) höhere Butanol-Selektivitäten von 51-62% auf. So wird mit einer Kalzinierungstemperatur von 325 °C eine Selektivität zu Butanol von 51% erzielt, die für eine Temperatur von 375 °C auf 62% ansteigt. Gleichzeitig sinkt die Crotylalkohol-Selektivität von 19% auf 9% ab. Höhere Kalzinierungstemperaturen ($375\text{ °C} < T \leq 475\text{ °C}$) haben dann aber nur noch geringe Auswirkungen auf die Butanol- und Crotylalkohol-Selektivität.

Burk et al. konnten in der homogen-katalysierten Guerbet-Reaktion mit Alkoxiden zeigen, dass der Alkoxid jeden Schritt des mehrstufigen Reaktionsmechanismus (Dehydrierung, Aldolkondensation, Hydrierung) katalysiert. Ohne Gegenwart eines Übergangsmetalls reicherte sich aber der intermediäre Allylalkohol der Guerbet-Reaktion im Reaktionsgemisch an. Daraus folgerten Burk et al., dass es sich beim geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Guerbet-Reaktion an MgO um die Reduktion des Allylalkohols handelt.^[108] Somit könnte auch die beobachtete hohe Crotylalkohol-Selektivität der in dieser Arbeit untersuchten MgO Katalysatoren erklärt werden. Zur Verdeutlichung der intermediären Rolle des Allylalkohols wurde die Crotylalkohol- und Butanol-Selektivität in Abhängigkeit des Ethanol-Umsatzes für MgO (325 °C) in Abb. 40 aufgetragen.

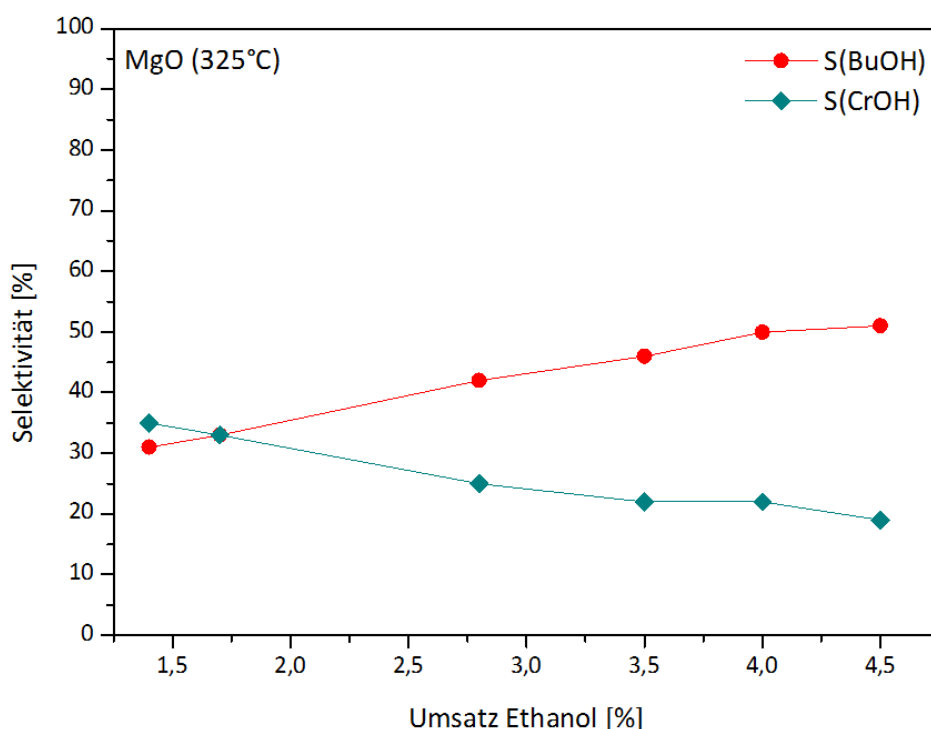


Abb. 40: Vergleich der Butanol- und Crotylalkohol-Selektivitäten von MgO (325 °C) in der Guerbet-Reaktion von Ethanol im Batch-Reaktor. Reaktionsbedingungen: Batch; 250 °C; 100 mL Ethanol; 200 U/min; 1,65 g Katalysator; 4,5% Ethanol-Umsatz.

In Abb. 40 steigt im Verlauf der Reaktion mit zunehmenden Umsatz die Butanol-Selektivität von anfangs 35% ($U_{\text{EtOH}} = 1,5\%$) auf 51% ($U_{\text{EtOH}} = 4,5\%$) an. Dagegen sinkt gleichzeitig die Crotylalkohol-Selektivität von 35% auf 19% ab. Dennoch liegen die Summen beider

Selektivitäten konstant zwischen 66-70%, was auf eine Umsetzung des Crotylalkohols zu Butanol während der Reaktion hinweist.

Zum besseren Vergleich der eingesetzten MgO fasst die Tab. 23 die erzielten Ergebnisse nach 8 h Reaktionszeit zusammen.

Tab. 23: Vergleich der Ergebnisse der eingesetzten MgO in der Guerbet-Reaktion von Ethanol im Batch-Reaktor (8 h Reaktionszeit).

Katalysator	U(EtOH,%)	S(CrOH,%)	S(BuOH,%)	S(Guerbet,%)
MgO (Sigma-Aldrich)	4,3	17	38	0
MgO (325°C)	4,5	19	51	1
MgO (375°C)	6,5	7	68	3
MgO (425°C)	8,0	6	72	4
MgO (475°C)	5,2	10	61	1

Aus Tab. 23 wird ersichtlich, dass alle MgO hohe Selektivitäten zu Crotylalkohol (6-17%) und geringe zu den höheren Guerbet-Alkoholen (0-4%) aufweisen. Mit einer Butanol-Selektivität von 72% wird zudem für MgO (425 °C) die höchste jemals für MgO beschriebene Selektivität erzielt. Des Weiteren könnte bei allen MgO der nicht umgesetzte Crotylalkohol durch eine längere Reaktionszeit noch weiter zu Butanol reagieren, wodurch z.B. für MgO (425 °C) die Gesamtselektivität aller Guerbet-Alkohole 82% betragen würde.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch die Kalzinierung des Präkursors $(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2$ im Vergleich zum kommerziellen MgO (Sigma-Aldrich) aktivere und zu Butanol selektivere Katalysatoren in der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol synthetisiert werden können. Dabei führen Kalzinierungstemperaturen von $T > 325\text{ °C}$ für $(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2$ zu MgO-Katalysatoren mit hohen Butanol-Selektivitäten von bis zu 72% und niedrigen Crotylalkohol-Selektivitäten von $\leq 7\%$. Zudem deuten die Ergebnisse auf die Reduktion von Crotylalkohol an MgO als langsamsten Reaktionsschritt der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol hin.

5.2.2.4. Aluminiumoxide (Al_2O_3)

In der heterogenen Katalyse werden Aluminiumoxide (Al_2O_3) industriell sowohl als Katalysator als auch Trägermaterial eingesetzt.^[109] Die Kalzinierung von kristallinem oder amorphem $\text{Al}(\text{OH})_3$ bzw. AlOOH im Temperaturbereich von 200-1200 °C ergibt verschiedene Al_2O_3 mit unterschiedlicher Struktur in Abhängigkeit vom Präkursor, der Endtemperatur und der Heizrate.^[110] Diese Transformationen sind topotaktisch und führen zu charakteristischen und reproduzierbaren Materialien mit hoher spezifischer Oberfläche von mehreren hundert m^2/g . Der Endpunkt dieser Phasenumwandlungen stellt das $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Korundum; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 < 10\text{ m}^2/\text{g}$), eines der härtesten bekannten Materialien und das thermodynamisch stabilste Al_2O_3 , dar.

Abb. 41 gibt einen Überblick über die aus Böhmit ($\text{AlO}(\text{OH})$) und Bayerit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) durch Kalzinierung zugänglichen Modifikationen.

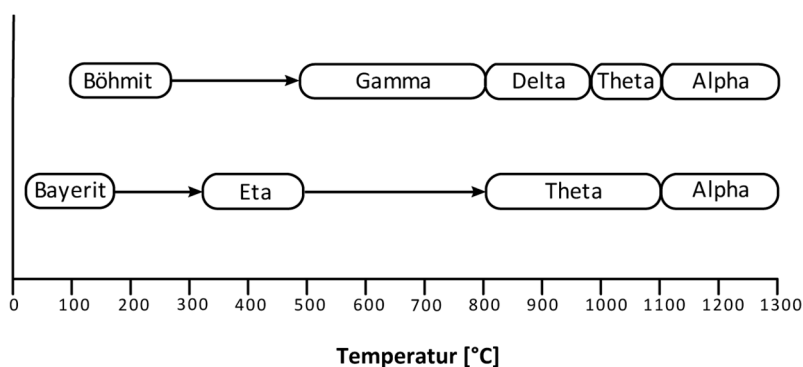


Abb. 41: Modifikationen von Aluminiumhydroxid und -oxid in Abhängigkeit der Temperatur (adaptiert nach [110]).

Die thermische Behandlung der Al_2O_3 -Präkursoren führt in erster Linie zu einem Verlust von H_2O entweder durch die Desorption von physikalisch gebundenem H_2O oder durch die Kondensation von vicinalen Hydroxiden. Als Folge entstehen zusätzlich zu den Brønsted-sauren Hydroxyl-Gruppen auf der Oberfläche stark Lewis-saure Al^{3+} -Ionen, die ein Elektronendefizit aufweisen. Neben den dominierenden sauren Zentren der Al_2O_3 sind auf der Oberfläche auch basische Zentren in Form von Sauerstoffanionen (O^{2-}) und Hydroxyl-Spezies (OH^-) vorhanden.^[109,111] Dabei werden die Art, Anzahl und Stärke der Säure-Base-Zentren stark durch den Al_2O_3 -Präkursor und die verwendete Kalzinierungstemperatur bestimmt.

Die Dotierung von Al_2O_3 mit Lanthanoiden oder Erdalkalielelementen wird normalerweise durchgeführt, um die thermische Stabilität des Al_2O_3 zu erhöhen. Durch die Dotierung einer Feststoffoberfläche verändern sich aber auch die Säure-Base-Eigenschaften. Dabei können zum einen bestehende Säure- und Base-Zentren blockiert werden und zum anderen neue Zentren entstehen. Mit der Dotierung einer Feststoffbase, wie z.B. La_2O_3 , wäre es denkbar, dass die Basizität von Al_2O_3 zunimmt und dadurch höhere Butanol-Selektivitäten in der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol erreicht werden können. In der Literatur werden widersprüchliche Ergebnisse bezüglich des Einflusses einer La_2O_3 -Dotierung auf Al_2O_3 beschrieben. So konnten Yamamoto et al. in ihren Untersuchungen feststellen, dass Lanthan sich auf bestehende Lewis-saure Zentren ablagert und dadurch neue Lewis-saure Zentren mit geringerer Stärke gebildet werden.^[112] Dagegen folgerten Shen et al. aus ihren Ergebnissen, dass sich die Basizität der dotierten Al_2O_3 aufgrund der Elektronegativität des basischen La_2O_3 -Oxids erhöht.^[113]

Die katalytischen Versuche mit Al_2O_3 (KR-90; 5.2.1.) und $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (5.1.) haben gezeigt, dass Al_2O_3 aktive Katalysatoren in der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol sind. Im Vergleich zum reinen Al_2O_3 erreichen dabei die $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ höhere Ethanol-Umsätze und bilden anstatt von Diethylether das Kupplungsprodukt Butanol als Hauptprodukt. Für ein besseres Verständnis der katalytischen Eigenschaften von Al_2O_3 wurden im Folgenden der Einfluss der Al_2O_3 -Modifikation und einer La_2O_3 -Dotierung auf die Guerbet-Reaktion studiert. Dafür wurden die

in Tab. 24 aufgelisteten Al_2O_3 unter Standardbedingungen im Batch-Reaktor in der Guerbet-Reaktion von Ethanol eingesetzt. Bei KR-90, SCFa-90 und 3% La/SCFa-140 handelt es sich um kommerziell erhältliche Al_2O_3 , die ohne weitere Vorbehandlung verwendet wurden. Hingegen wurden der BT-350°C und BT-900°C aus einem kommerziellen Bayerit (BT; Sasol) durch Kalzinierung (350 °C bzw. 900 °C; 3 h) hergestellt.

Tab. 24: Texturale Eigenschaften der in der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol untersuchten Al_2O_3 -Katalysatoren.

Katalysator	Modifikation	BET [m^2/g]	Porenvolumen [mL/g]	Porenradius [nm]
KR-90	γ, δ, τ	100	0,64	26
SCFa-90	γ, δ, τ	95	0,36	15
BT-350°C	η	307	0,31	4
BT-900°C	τ	97	0,31	13
3% La/SCFa-140	γ, δ, τ	140	0,50	8

Die erreichten Ethanol-Umsätze der Versuche im Batch-Reaktor werden in Abb. 42 und die Butanol- und Diethylether-Selektivitäten bei einem Umsatz von 8% in Abb. 43 miteinander verglichen. In Abb. 93 (Anhang 11.1) sind zusätzlich exemplarisch die zeitlichen Umsatzverläufe für KR-90, BT-350°C und BT-900°C dargestellt.

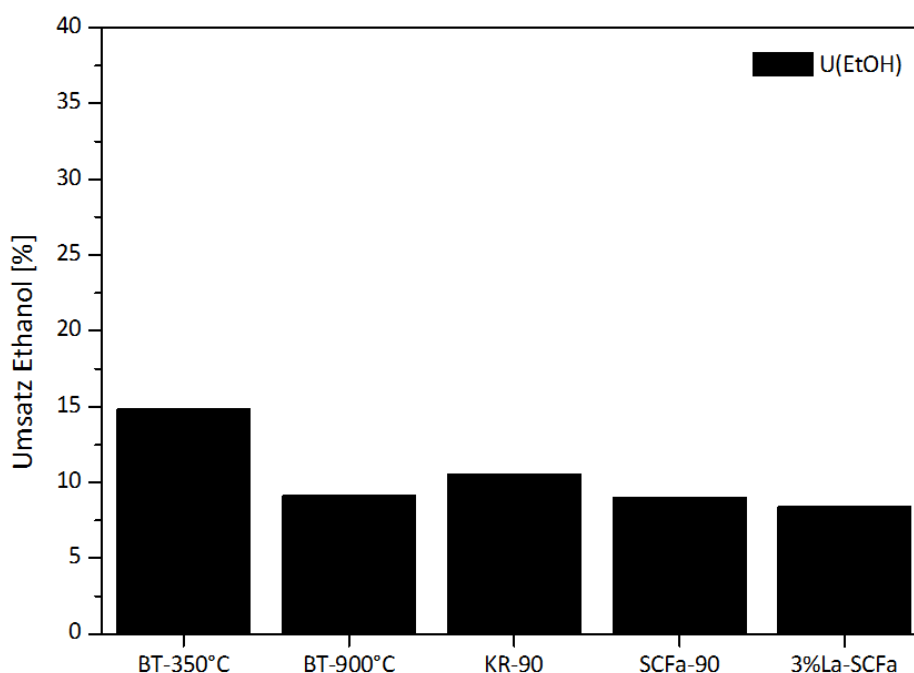


Abb. 42: Vergleich des Ethanol-Umsatzes verschiedener Al_2O_3 Katalysatoren in der Guerbet-Reaktion von Ethanol im Batch-Reaktor. Reaktionsbedingungen: Batch; 250 °C; 100 mL Ethanol; 200 U/min; 1,65 g Katalysator; 8 h.

In Abb. 42 liegen die Umsätze nach 8 h Reaktionszeit für SCFa-90, BT-900°C, 3% La/SCFa-140 und KR-90 zwischen ca. 9-10,5%. Dagegen weist der BT-350°C mit 15% einen deutlich höheren Ethanol-Umsatz auf. Möglicherweise kann der Wert für BT-350°C mit der im Vergleich zu den anderen Al_2O_3 (95-140 m^2/g) viel größeren spezifischen Oberfläche von 307 m^2/g erklärt werden (siehe Tab. 24).

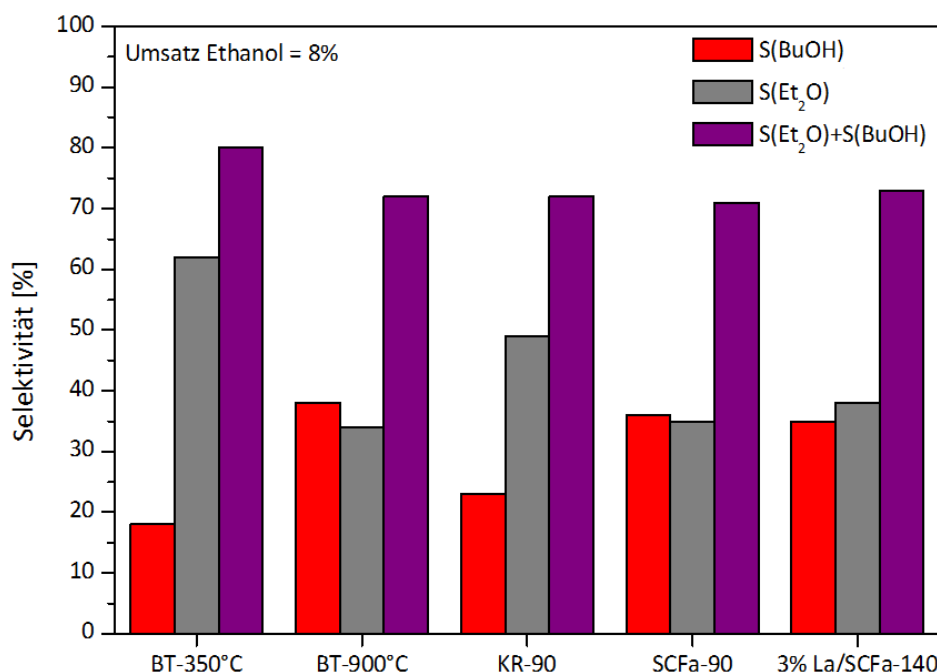


Abb. 43: Vergleich der Butanol- und Diethylether-Selektivität von verschiedenen Al_2O_3 Katalysatoren in der Guerbet-Reaktion von Ethanol im Batch-Reaktor. Reaktionsbedingungen: Batch; 250 °C; 100 mL Ethanol; 200 U/min; 1,65 g Katalysator; 8% Ethanol-Umsatz.

Bei der Betrachtung der Butanol- und Diethylether-Selektivitäten in Abb. 43 können wiederum ähnliche Werte für BT-900°C, SCFa-90 sowie 3% La/SCFa-140 von ca. 37% für Butanol und ca. 36% für Diethylether beobachtet werden. Sowohl der KR-90 mit 40% als auch der BT-350°C mit 62% weisen dagegen im Vergleich höhere Selektivitäten zu Diethylether und mit 24% (KR-90) bzw. 18% (BT-350°C) niedrigere zu Butanol auf. Dennoch ist die Summe beider Selektivitäten ($\text{BuOH} + \text{Et}_2\text{O}$), bis auf BT-350°C mit 80%, für alle untersuchten Al_2O_3 nahezu identisch (ca. 72%).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Ethanol-Umsatz von Al_2O_3 -Katalysatoren vermutlich mit der für die Reaktion zur Verfügung stehenden spezifischen Oberfläche korreliert. Die Modifikation des Al_2O_3 hat einen Einfluss auf das Verhältnis von Butanol- zur Diethylether-Selektivität, aber nur bedingt auf die Summe der beiden Selektivitäten. Eine Dotierung von Al_2O_3 mit 3% Lanthan führte zudem nicht zu höheren Ethanol-Umsätzen bzw. Butanol- oder Diethylether-Selektivitäten.

Kalzinierung von Al₂O₃ (KR-90)

Für eine weitere Versuchsreihe wurde KR-90 (γ/δ -Al₂O₃) bei unterschiedlichen Temperaturen (900 °C, 1050 °C, 1200 °C) für 24 h kalzinert, um dadurch δ -Al₂O₃ (900 °C), τ -Al₂O₃ (1050 °C) und α -Al₂O₃ (1200 °C) zu erhalten. Mit den hergestellten Al₂O₃ wurde dann der Einfluss der Kalzinierungstemperatur auf die texturalen Eigenschaften (Tab. 25) und die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol untersucht.

Tab. 25: BET-Oberfläche, Porenvolumina und Porenradien von KR-90 (Sasol) und kalziniertem KR-90.

Katalysator	BET [m ² /g]	Porenvolumen [mL/g]	Porenradius [nm]
KR-90	90	0,64	26
KR-90 (900 °C)	82	0,59	29
KR-90 (1050 °C)	51	0,48	38
KR-90 (1200 °C)	5	0,05	41

In Tab. 25 zeigt sich, dass mit zunehmender Kalzinierungstemperatur auf 1200 °C sowohl die spezifische Oberfläche von 90 m²/g auf 5 m²/g als auch das Porenvolumen von 0,64 mL/g auf 0,05 mL/g abnimmt. Gleichzeitig steigt der Porenradius von 26 nm auf 41 nm an.

Zusätzlich zu den Untersuchungen der texturalen Eigenschaften wurden die vier Al₂O₃ unter Standardbedingungen im Batch-Reaktor eingesetzt und der Ethanol-Umsatz, die Butanol- sowie Diethylether-Selektivität in Abb. 44 miteinander verglichen.

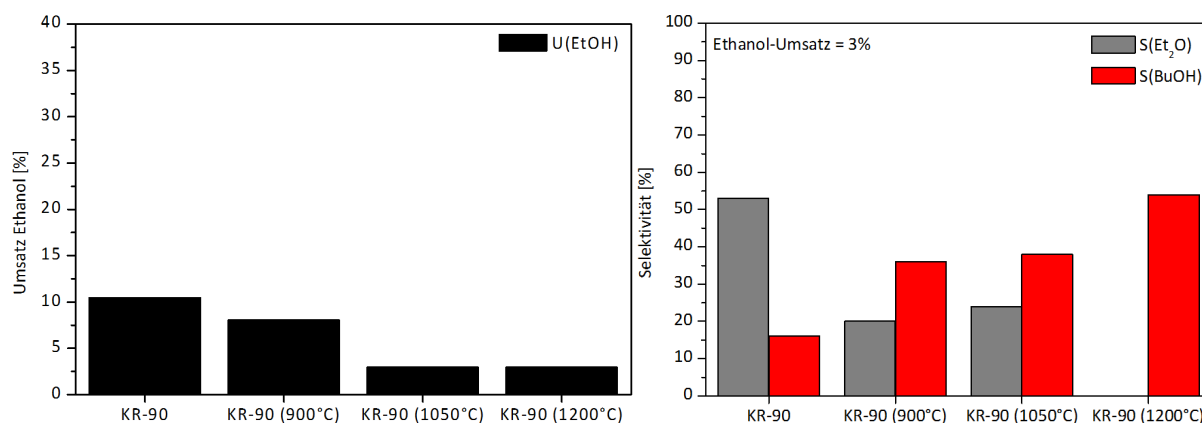


Abb. 44: Zeitlicher Verlauf des Ethanol-Umsatzes (**links**) und Vergleich der Butanol- sowie Diethylether-Selektivitäten (**rechts**) von KR-90 (Al₂O₃) Katalysatoren in der Guerbet-Reaktion von Ethanol im Batch-Reaktor. Reaktionsbedingungen: Batch; 250 °C; 100 mL Ethanol; 200 U/min; 1,65 g Katalysator; **links:** 8 h Reaktionszeit; **rechts:** 3% Ethanol-Umsatz.

Abb. 44 (**links**) zeigt, dass eine höhere Kalzinierungstemperatur zu einem sinkenden Umsatz führt, der für KR-90 nach 8 h Reaktionszeit bei 10,5% liegt und für KR-90 (1200 °C) nur noch 3% beträgt. Besonders die Erhöhung der Temperatur von 900 °C auf 1050 °C verringert deutlich den Ethanol-Umsatz von 8% auf 3%. Entsteht für KR-90 bei einem Umsatz von 3% noch hauptsächlich Diethylether (S = 53%; Abb. 44, **rechts**), so nimmt diese durch eine steigende Kalzinierungstemperatur ab und dafür die Butanol-Selektivität zu. So kann für den

KR-90 (1200 °C) nur noch die Bildung von Butanol (S = 54%) und nicht mehr von Diethylether beobachtet werden.

Die Verringerung des Ethanol-Umsatzes mit zunehmender Kalzinierungstemperatur hängt vermutlich mit der gleichzeitigen Abnahme der spezifischen Oberfläche zusammen. Dagegen könnte der Selektivitätswechsel Diethylether (S = 53%; KR-90) zu Butanol (S = 54%; KR-90 (1200 °C)) mit einer komplett dehydroxylierten Al_2O_3 -Oberfläche erklärt werden. So werden die auf der Oberfläche von KR-90 vorliegenden und für die Diethyletherbildung erforderlichen sauren Brønsted-Zentren durch die Kalzinierung bei 1200 °C komplett entfernt.^[109]

5.2.3. Zusammenfassung

Im ersten Teil der Katalysatorentwicklung war das Ziel die Entwicklung von aktiven und selektiven Säure-/Base-Katalysatoren mit Trägerfunktion (Trägermaterialien) für die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol. Dafür wurden zunächst umfassende Screeningversuche durchgeführt, um geeignete Katalysatorsysteme für intensivere Untersuchungen auszuwählen. Die in der Literatur noch nicht beschriebenen Ergebnisse und Erkenntnisse der Screeningversuche mit verschiedenen Trägermaterialien im Batch-Reaktor (5.2.1) können wie folgt zusammengefasst werden:

- Für alle Butanol bildenden Trägermaterialien konnte Acetaldehyd nachgewiesen werden, was auf eine intermediäre Stellung von Acetaldehyd in der mehrstufigen Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol hindeutet.
- HAP und HT erzielten mit 59% bzw. 54% die höchsten Butanol-Selektivitäten.
- MgO bildet kein Diethylether, dafür aber im Vergleich zu den anderen Katalysatoren das Intermediat Crotylalkohol (S = 17%) in größeren Mengen.
- Den höchsten Ethanol-Umsatz (10,5%, 8 h) der Butanol bildenden Katalysatoren erreicht Al_2O_3 (KR-90).

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurden neue und weiterführende Versuche mit HAP, HT, MgO und Al_2O_3 unter Standardbedingungen im Batch-Reaktor durchgeführt (5.2.2). Dabei konnten folgende Literatur unbekannte Erkenntnisse gewonnen werden:

- Mit einer Fällungsmethode (adaptiert nach Tsuchida et al.)^[80] konnten HAP-Katalysatoren mit reproduzierbaren katalytischen und strukturellen Eigenschaften präpariert werden. Im Vergleich zum kommerziellen HAP (Sigma-Aldrich; $S_{\text{BuOH}} = 60\%$) wurden mit selbst-präparierten HAP keine höhere Butanol-Selektivität (S = 59%) erzielt.
- Für die katalytische Aktivität von HT spielt das Mg/Al-Verhältnis eine wichtige Rolle. So inhibiert schon ein MgO-Anteil von 30% nahezu die Bildung von Diethylether und fördert die von Butanol. Es stellte sich zudem heraus, dass bestimmte Mg/Al-

Verhältnisse besonders günstig sind, um hohe Butanol- (65-68%) und Guerbet-Selektivitäten (12%) zu erreichen.

- Durch Kalzinierung des Präkursors $(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($T_{\text{Kalz.}} = 375\text{-}425\text{ }^\circ\text{C}$) hergestellte MgO weisen im Vergleich zu kommerziellem MgO (Sigma-Aldrich, $S_{\text{BuOH}} = 38\%$; $S_{\text{CrOH}} = 17\%$; 8 h) höhere Butanol- (68-72%) und niedrigere Crotylalkohol-Selektivitäten (6-7%) auf.
- Zusätzlich zu Butanol bilden Al_2O_3 in größeren Mengen Diethylether. Dabei hat die Modifikation der Al_2O_3 einen Einfluss auf das Verhältnis von Butanol- zur Diethylether-Selektivität, aber nur bedingt auf die Summe der beiden Selektivitäten.
- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (KR-90) bildet kein Et_2O und Butanol ($S = 54\%$) als Hauptprodukt.
- Eine Dotierung von Al_2O_3 mit 3% Lanthan führt nicht zu höheren Ethanol-Umsätzen bzw. Butanol- oder Diethylether-Selektivitäten.

In Tab. 26 sind die Ergebnisse ausgewählter Trägermaterialien der vorangegangenen Versuche zusammengefasst.

Tab. 26: Zusammenfassung der Ergebnisse ausgewählter Trägermaterialien in der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol im Batch-Reaktor (Reaktionszeit 8 h). Guerbet: Summe der 2-Ethylbutanol- und 1-Hexanol-Selektivität.

Katalysator	U(EtOH,%)	S(BuOH,%)	S(Guerbet,%)	$\Sigma S(\text{BuOH}+\text{Guerbet})$
HAP (selbst-präpariert)*	8,0	55	6	61
HAP (Sigma-Aldrich)	8,9	60	9	69
HT (Pural Mg61)*	8,0	68	12	80
HT (Pural Mg70)*	8,1	65	12	77
MgO (Sigma-Aldrich)	8,7	38	0	38
MgO (425°C)*	8,0	72	4	76
Al_2O_3 (KR-90)	10,5	24	0	24

*kalziniert

Im Vergleich zur Literatur wurden in dieser Arbeit erstmals zu Butanol hoch selektive MgO-Katalysatoren ($S = 72\%$) synthetisiert. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass die Modifikation von Al_2O_3 einen Einfluss auf die Butanol- und Diethylether-Selektivität hat. Überraschenderweise bildet zudem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (KR-90) als Hauptprodukt Butanol und kein Diethylether.

5.2.4. Entwicklung von Metallträgerkatalysatoren

Aus der Patent- und sonstigen Literatur zur Guerbet-Reaktion geht hervor, dass Katalysatorsysteme mit einer Übergangsmetallkomponente einen Vorteil gegenüber denen ohne haben. Durch die Verwendung eines Übergangsmetalls als Katalysatorzusatz sind einige Katalysatorsysteme in der Lage, die Guerbet-Reaktion unter geringeren Reaktionstemperaturen zu katalysieren, wodurch gleichzeitig höhere Butanol-Selektivitäten möglich sind. Gines et al. stellten mit $\text{Cu/Mg}_5\text{CeO}_x$ Katalysatoren gegenüber den reinen Trägerkatalysatoren eine erhöhte Alkohol-Kupplungsraten bei der Guerbet-Reaktion fest, die sie auf höhere Dehydrierungsraten und der damit verbundenen größeren Konzentration des Aldehyds in der Gasphase zurückführten. Außerdem untersuchten sie in Gasphasenversuchen mit Metalloxiden den Einfluss von D_2 auf die Guerbet-Reaktion. Dabei beobachteten sie einen erheblichen Einbau von Deuterium in die Produkte und Reaktanden für Kupfer geträgerte Metalloxide und nur einen geringen bei den reinen Oxiden. Aus diesen Ergebnissen schlossen sie, dass Kupfer oder andere Übergangsmetalle die Dehydrierung des Alkohols erleichtern und dadurch größere Mengen an Oberflächen-H für die Hydrierung der Guerbet-Kupplungsprodukte zur Verfügung stehen.^[12,114] Unter anderem konnten schon Metalle wie Pd, Rh, Ni, Cu, Ag, und Co erfolgreich in der Guerbet-Reaktion eingesetzt werden.^[60,69-71,115]

5.2.4.1. Screening von Metall geträgerten Al_2O_3 (KR-90) Katalysatoren

Um den Einfluss von Übergangsmetallen auf die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol zu studieren, wurde als Trägermaterial Al_2O_3 (KR-90) ausgewählt. Obwohl reines Al_2O_3 (KR-90) in dem in 5.2.1. durchgeführten Screening nur eine geringe Butanol-Selektivität (24%) aufwies, erzielten $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ Katalysatoren unter Standardbedingungen im Batch- (8 h; 50%; 5.1.) und im Konti-Reaktor (steady-state; 60%; 5.1.) weitaus höhere Selektivitäten. Des Weiteren war der Ethanol-Umsatz für Al_2O_3 (KR-90) mit 10,5% der höchste der Butanol-bildenden Trägermaterialien in den Screeningversuchen in 5.2.1. Als Übergangsmetalle wurden zum einen die typischen Hydriermetalle Co, Cu, Ni, Pd, Pt, Rh, Ru und Ag,^[13] die gleichzeitig aktive Dehydrierungskatalysatoren darstellen, und zum anderen basierend auf Veröffentlichungen von Riitonen et al.^[60] und Koda et al.^[116] zusätzlich noch Ir und Au ausgewählt. Für die Präparation der Metallträgerkatalysatoren wurde die IW-Methode aufgrund des geringen technischen Aufwandes und der quantitativen Aufbringung der metallischen Komponente auf das Trägermaterial verwendet.^[37] Anschließend wurden die texturalen Eigenschaften (BET-Oberfläche, Porenvolumen, Porenradius) der hergestellten $\text{M/Al}_2\text{O}_3$ bestimmt, wobei das Aufbringen eines Metalls keine Veränderung der texturalen Eigenschaften zur Folge hat.

Die $\text{M/Al}_2\text{O}_3$ (KR-90) Katalysatoren wurden nach erfolgter Reduktion unter Standardbedingungen im Batch-Reaktor eingesetzt und die Ethanol-Umsätze und Butanol-Selektivitäten mit denen des reinen Trägermaterials nach 8 h Reaktionszeit verglichen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abb. 45 zusammengefasst.

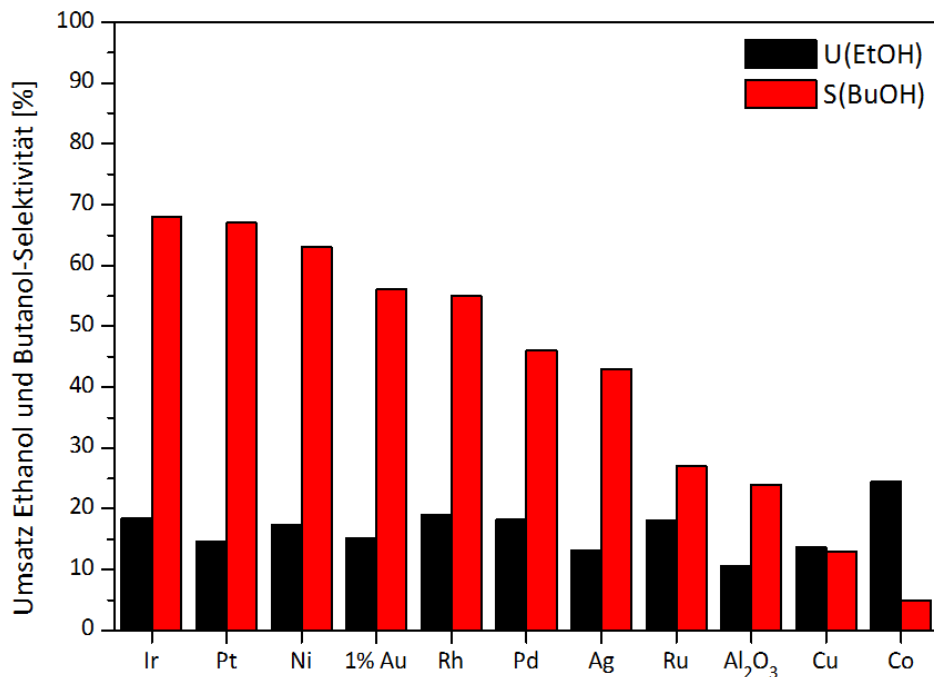


Abb. 45: Vergleich der Ethanol-Umsätze und Butanol-Selektivitäten von 10% M/Al₂O₃ und 1% Au/Al₂O₃ Katalysatoren in der Guerbet-Reaktion von Ethanol im Batch-Reaktor. Reaktionsbedingungen: Batch; 250 °C; 100 mL Ethanol; 200 U/min; 1,65 g Katalysator; 8 h; Reduktion: Je nach Metall 200-400 °C; 7 h; Formiergas (5% H₂ in N₂).

Abb. 45 verdeutlicht, dass durch das Aufbringen eines Übergangsmetalls in dem betrachteten Reaktionszeitraum (8 h) der Ethanol-Umsatz gegenüber dem reinen Al₂O₃ (10,5%, KR-90) bei allen Metallen höher ist. Dabei liegen die Ethanol-Umsätze für alle Metalle im Bereich von 13-24%. Den höchsten Umsatz weist Co (24,5%) auf, gefolgt von Rh (19%), Ir (18,4%), Pd (18,2%) und Ni (17,4%). Im Vergleich zu den anderen Übergangsmetallen erzielt Au also schon mit einer 1%-igen Metallbeladung einen deutlich größeren Ethanol-Umsatz als das reine Trägermaterial.

Die Butanol-Selektivitäten liegen bis auf die Übergangsmetalle Cu und Co, deren Hauptprodukt Ethylacetat mit Selektivitäten von 49% bzw. 77% ist, mit 27-68% über der Butanol-Selektivität des reinen Trägermaterials (24%). Dabei erzielen die Übergangsmetalle Ir (68%) > Pt (67%) > Ni (63%) die höchsten Butanol-Selektivitäten.

In den Screeningversuchen mit $M/\text{Al}_2\text{O}_3$ (KR-90) Katalysatoren konnte beobachtet werden, dass in Abhängigkeit des verwendeten Übergangsmetalls entweder Butanol oder Ethylacetat als Hauptprodukt gebildet wurde. Dagegen wurde mit reinem Al_2O_3 (KR-90) als Hauptprodukt Diethylether ($S(\text{Et}_2\text{O}) = 53\%$) erhalten. Daher wurden in Abb. 46 die Zu- und Abnahme der Butanol-, Diethylether- und Ethylacetat-Selektivitäten für einige ausgewählte $M/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Co}$) im Vergleich zum reinen Trägermaterial Al_2O_3 (KR-90) bei einem Ethanol-Umsatz von 10,5% dargestellt.

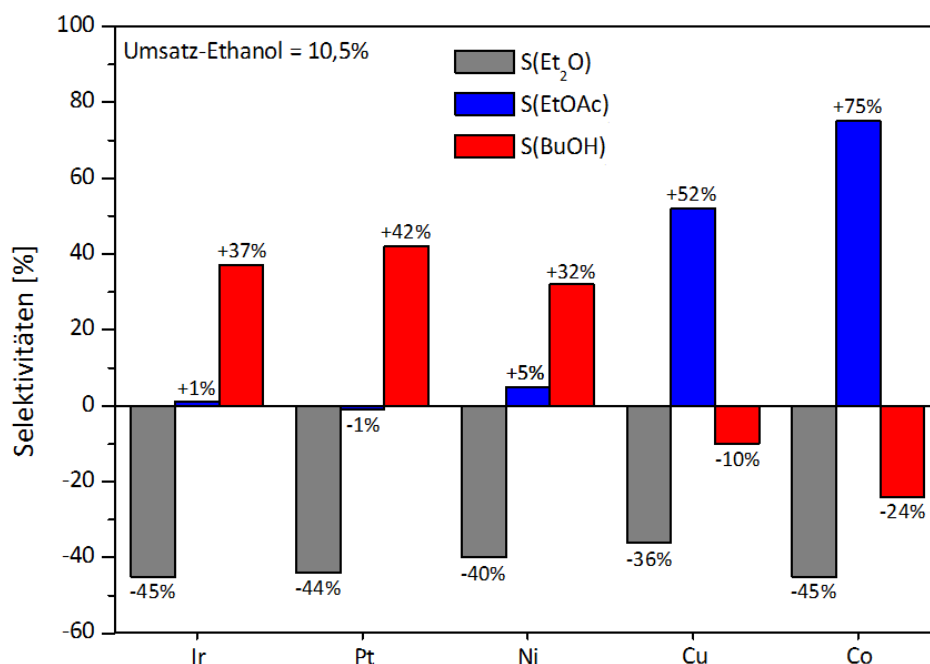


Abb. 46: Veränderung der Butanol-, Diethylether und Ethylacetat-Selektivitäten von $M/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Co}$) Katalysatoren im Vergleich zu Al_2O_3 (KR-90) in der Guerbet-Reaktion von Ethanol im Batch-Reaktor. Reaktionsbedingungen: Reaktor; 250 °C; 100 mL Ethanol; 200 U/min; 1,65 g Katalysator; 8h; Reduktion: Je nach Metall 225-400 °C; 7 h; Formiergas (5% H_2 in N_2).

Bei allen betrachteten Metallen in Abb. 46 liegt die Diethylether-Selektivität um 36-45% niedriger als für das reine Trägermaterial (Al_2O_3 : KR-90). Diese Abnahme der Selektivität im Vergleich zum Trägermaterial wird entweder durch eine starke Zunahme der Butanol- (um 32-42%) oder Ethylacetat-Selektivität (um 52-75%) begleitet. Bei Cu und Co wird zusätzlich auch noch eine Verringerung der Butanol-Selektivität um 10% (Cu) bzw. 24% (Co) beobachtet.

Das Aufbringen von Übergangsmetallen auf das Trägermaterial Al_2O_3 (KR-90) erleichtert also nicht nur die Dehydrierung des Ethanols sondern beeinflusst zusätzlich auch die Produktselektivitäten. Es scheint, als würde das Metall die für die Bildung von Diethylether aktiven Zentren deaktivieren, vielleicht durch eine Blockierung, und somit die Reaktion zu Butanol oder Ethylacetat begünstigen.^[70]

5.2.4.2. Einfluss der Metallbeladung (Batch-Reaktor)

Die Metallbeladung eines Metallträgerkatalysators hat meistens einen entscheidenden Einfluss auf die Aktivität und/oder Selektivität in einer katalytischen Reaktion. Je höher die Metallkonzentration auf dem Trägermaterial, desto größer sind typischerweise auch die Metallpartikel.^[98] Schon das Aufbringen kleiner Mengen eines Metalls modifiziert die Oberfläche des Trägermaterials, wodurch im Vergleich zum Trägermaterial komplett unterschiedliche Produktselektivitäten die Folge sein können. Aber auch die Methode zum Aufbringen des Metalls und die thermische Nachbehandlung (Kalzinierung, Reduktion) des Metallträgerkatalysators kann die Oberfläche stark verändern. Die Ethanolchemie scheint dabei besonders sensitiv für Veränderungen der Katalysatoroberfläche zu sein, da z.B. Ethanol auf drei verschiedene Arten auf γ - Al_2O_3 adsorbieren kann und nur eine davon zur Bildung von Butanol führt.^[117] In der Literatur befassen sich bislang nur zwei Veröffentlichungen mit dem Einfluss der Metallbeladung von Metallträgerkatalysatoren auf die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol. So untersuchten Marcu et al. Cu/HT Katalysatoren mit Beladungen zwischen 1-20% im Batch-Reaktor und konnten zeigen, dass mit zunehmender Beladung die Butanol-Selektivität aufgrund einer steigenden Selektivität zu Ethylacetat sinkt.^[71] Den gleichen Trend konnten auch Riitonen et al. mit Cu/ Al_2O_3 Katalysatoren im Konti-Reaktor beobachten.^[70]

Um den Einfluss der Metallbeladung auf die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol zu untersuchen, wurden $\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (KR-90) Katalysatoren ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Ni}, \text{Co}$) mit Metallbeladungen von 1-10 wt% mittels der IW-Methode präpariert und die Katalysatoren in reduzierter Form unter Standardbedingungen im Batch-Reaktor eingesetzt. Es wurde der Ethanol-Umsatz sowie die Butanol- (Abb. 47), Ethylacetat- und die Diethylether-Selektivität (Abb. 48) bei einem Umsatz von 10,5% miteinander verglichen. In Abb. 94 (Anhang 11.1) sind zudem exemplarisch die zeitlichen Umsatzverläufe der Ir/ Al_2O_3 (KR-90) Katalysatoren dargestellt.

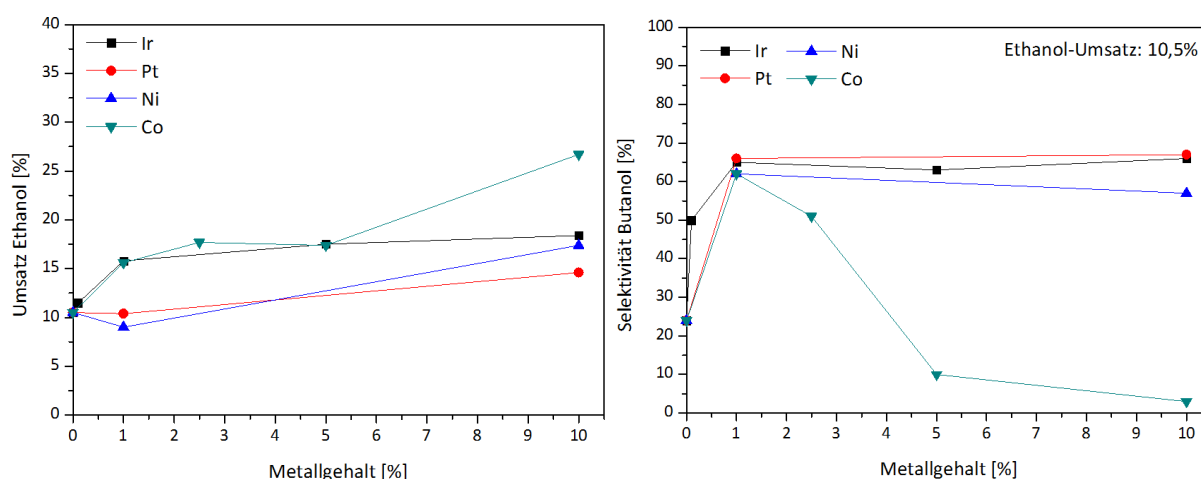


Abb. 47: Einfluss der Metallbeladung von $\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Ni}, \text{Co}$; Al_2O_3 : KR-90) Katalysatoren auf die Guerbet-Reaktion von Ethanol im Batch-Reaktor. **Links:** Einfluss auf U_{EtOH} ; **Rechts:** Einfluss auf S_{BuOH} ; **Reaktionsbedingungen:** Batch; 250 °C; 100 mL Ethanol; 200 U/min; 1,65 g Katalysator; 8 h; **Reduktion:** Je nach Metall 225-400 °C; 7 h; Formiergas (5% H_2 in N_2).

Wie Abb. 47 (**links**) zeigt, steigen die Ethanol-Umsätze praktisch bei allen Metallen mit zunehmender Metallbeladung. Eine besonders starke Erhöhung des Umsatzes gegenüber dem reinen Trägermaterial tritt bei Co auf, das bei einer 10% Beladung den Umsatz von 14% auf 24,5% steigert. Die Butanol-Selektivitäten (Abb. 47, **rechts**) weisen bei einem Umsatz von 10,5% für alle Metallträgerkatalysatoren mit einer 1% Beladung ein Maximum auf, aus der sich die folgende Reihe absteigender Selektivität ergibt: Ir (68%) > Pt (67%) > Ni (62%) = Co (62%). Höhere Metallbeladungen führen dann entweder zu konstanten (Ir,Pt) oder abfallenden (Ni,Co) Butanol-Selektivitäten. Besonders sticht die starke Abnahme der Selektivität bei Co hervor, da die Butanol-Selektivität für eine 10% Co-Beladung nur noch 3% beträgt.

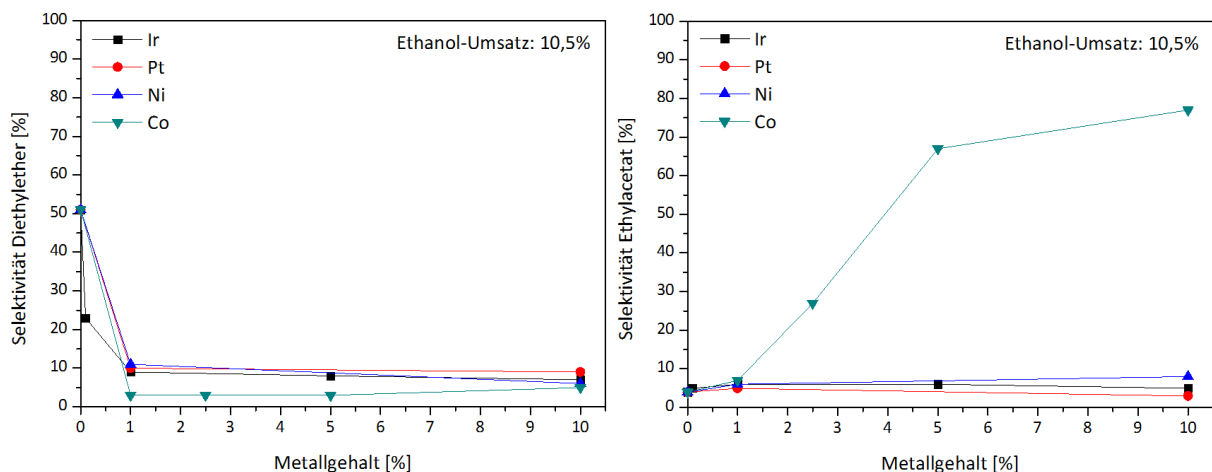


Abb. 48: Einfluss der Metallbeladung von M/Al₂O₃ (M = Ir,Pt,Ni,Co; Al₂O₃: KR-90) Katalysatoren auf die Guerbet-Reaktion von Ethanol im Batch-Reaktor. **Links:** Einfluss auf S_{Et₂O}; **Rechts:** Einfluss auf S_{EtOAc}; Reaktionsbedingungen: Reaktor; 250 °C; 100 mL Ethanol; 200 U/min; 1,65 g Katalysator; 8 h; Reduktion: Je nach Metall 225-400 °C; 7 h; Formiergas (5% H₂ in N₂).

Die Zunahme der Butanol-Selektivität durch das Aufbringen von kleinen Mengen an Metall (1%) und die Abnahme der Selektivität bei höheren Co-Beladungen kann durch Abb. 48 erklärt werden. Sie stellt die Abhängigkeit der Diethylether- (**links**) und Ethylacetat-Selektivität (**rechts**) vom Metallgehalt bei einem Umsatz von 10,5% dar. Geringe Metallmengen von 1% beeinflussen auch die Selektivität zu Diethylether, wodurch diese im Vergleich zum reinen Trägermaterial KR-90 mit 51% je nach eingesetztem Metall auf 3-11% sinkt. Eine weitere Zunahme der Metallbeladung hat dann nur noch eine relativ geringfügige Auswirkung auf die Diethylether-Selektivität. Der in Abb. 47 beobachtete kontinuierliche Abfall der Butanol-Selektivität mit zunehmender Co-Beladung lässt sich auf die gleichzeitige Zunahme der Ethylacetat-Selektivität zurückführen. So wird für eine 10% Co-Beladung eine Selektivität zu Ethylacetat von 77% erreicht. Im Gegensatz dazu bleibt die Ethylacetat-Selektivität bei allen anderen Metallen konstant im Bereich von 3-6%.

Die Ergebnisse der Versuche zum Einfluss der Metallbeladung auf die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol können wie folgt zusammengefasst werden:

- Höhere Metallbeladungen bei $M/\text{Al}_2\text{O}_3$ (KR-90) Katalysatoren führen zu größeren Ethanol-Umsätzen.
- Für 1% $M/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Ni}, \text{Co}$; Al_2O_3 : KR-90;) wird ein Maximum der Butanol-Selektivität erzielt ($\text{Ir} > \text{Pt} > \text{Ni} = \text{Co}$).
- Schon geringe Metallbeladungen (1%) verringern die Diethyletherbildung erheblich.
- $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (KR-90) Katalysatoren bilden je nach Metallbeladung entweder Butanol oder Ethylacetat als Hauptprodukt.

5.2.4.3. Einfluss der Metallbeladung (Konti-Reaktor)

Für eine vollständige Betrachtung des Einflusses der Metallbeladung auf die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol wurden auch Untersuchungen mit einer kontinuierlichen Reaktionsführung im Festbett-Reaktor durchgeführt. Dafür wurden $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (KR-90) und $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (KR-90) Katalysatoren mit Metallgehalten von 0-20% mit der IW-Methode präpariert und in reduzierter Form unter Standardbedingungen im kontinuierlichen Festbett-Reaktor eingesetzt. Die Ergebnisse der Versuche mit Ni-Katalysatoren sind in Abb. 49 und mit Co-Katalysatoren in Abb. 50 dargestellt.

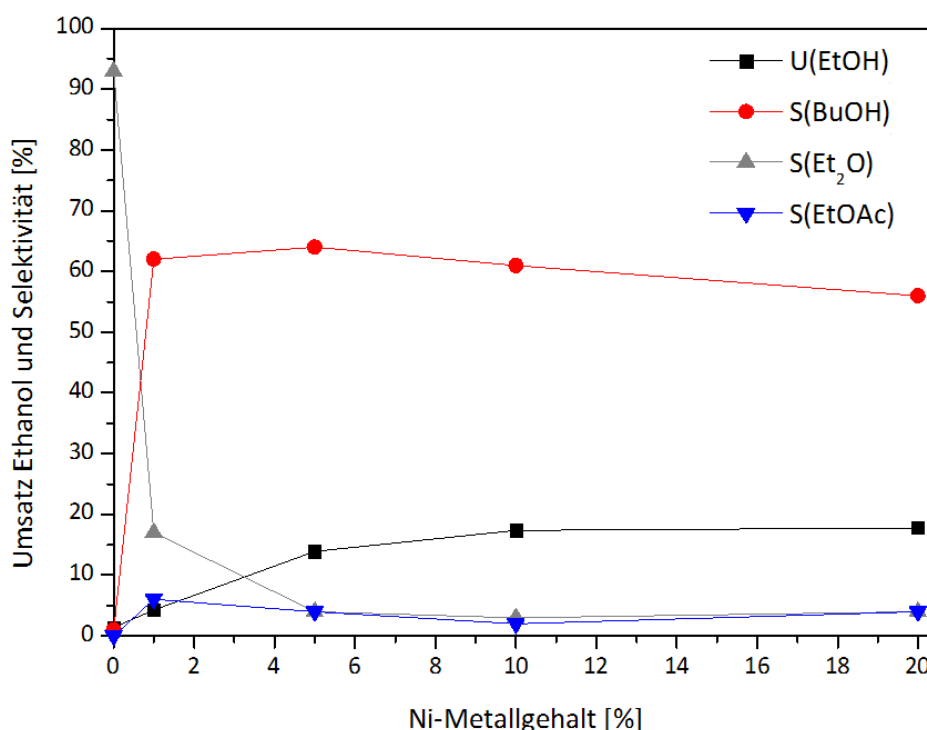


Abb. 49: Einfluss der Metallbeladung von $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (KR-90) Katalysatoren auf den Ethanol-Umsatz und die Produktselektivitäten in der Guerbet-Reaktion von Ethanol im kontinuierlichen Festbett-Reaktor. Reaktionsbedingungen: Konti; 250 °C; 70 bar; 0,25 mL/min Ethanol-Flussrate; 3,5 g Katalysator; steady-state; Reduktion: 500°C, 8 h, Formiergas (5% H_2 in N_2).

Auch im Konti-Reaktor zeigt sich (Abb. 49), dass mit zunehmendem Nickelgehalt der Umsatz von 1% auf 18% steigt. Wie schon im Batch-Reaktor sinkt die Diethylether-Selektivität mit niedrigen Metallbeladungen im Vergleich zum reinen KR-90 ($S(\text{Et}_2\text{O}) = 93\%$) stark ab und erreicht für eine 1% Beladung einen Wert von 17%. Hierfür erhöht sich gleichzeitig die Butanol-Selektivität von 0% auf 62%. Eine weitere Zunahme des Metallgehaltes verringert die Diethylether-Selektivität weiter, die für 20% Ni nur noch 4% beträgt. Dagegen bleibt die Butanol-Selektivität bis zu einer Nickelbeladung von 10% konstant zwischen 61-64% und fällt dann aber bei einer 20% Beladung leicht auf 56% ab. Die Ethylacetat-Selektivitäten liegen je nach Metallbeladung zwischen 0-6%.

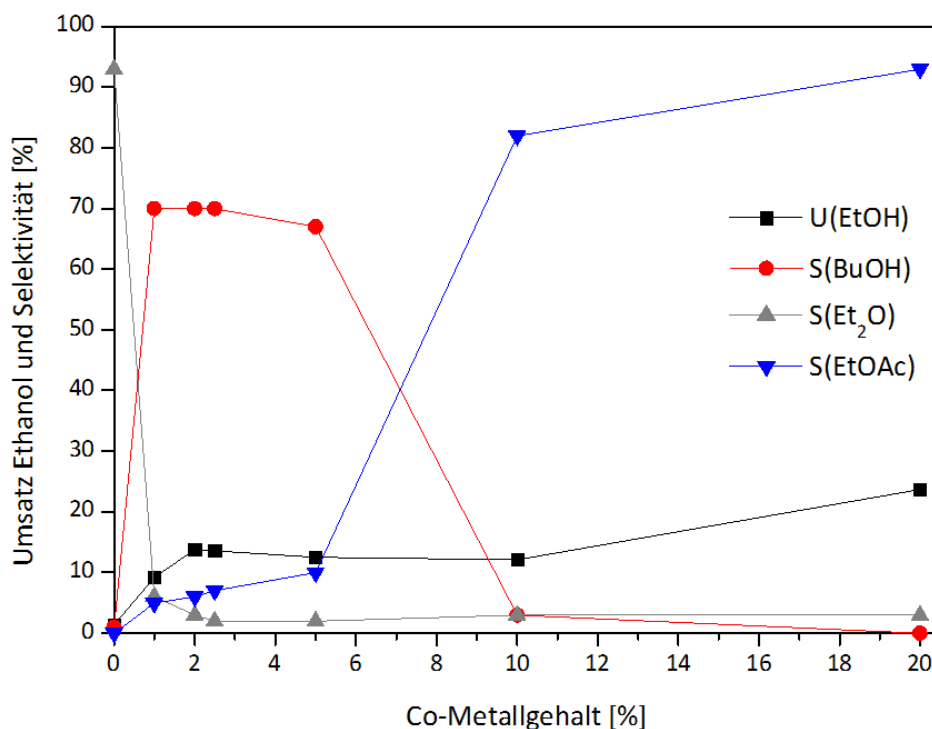


Abb. 50: Einfluss der Metallbeladung von $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (KR-90) Katalysatoren auf den Ethanol-Umsatz und die Produktselektivitäten in der Guerbet-Reaktion von Ethanol im kontinuierlichen Festbett-Reaktor. Reaktionsbedingungen: Konti; 250 °C; 70 bar; 0,25 mL/min Ethanol-Flussrate; 3,5 g Katalysator; steady-state; Reduktion: 500°C, 8 h, Formiergas (5% H_2 in N_2).

Wie schon für $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (KR-90) wurden auch mit $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (KR-90) im Konti-Reaktor im Vergleich zum Batch-Reaktor ähnliche Ergebnisse erzielt (Abb. 50). Daher werden diese im Folgenden nur kurz zusammengefasst:

- Eine steigende Co-Beladung führte zu einem höheren Ethanol-Umsatz, der für eine Co-Beladung von 20% auf 24% zunimmt.
- Geringe Metallgehalte von $\leq 1\%$ Cobalt verringern die Diethylether-Selektivität im Vergleich zum reinen Trägermaterial KR-90 ($S(\text{Et}_2\text{O}) = 93\%$) erheblich, wofür gleichzeitig die Butanol-Selektivität sich stark erhöht.
- Für Cobaltbeladungen von 1-5% wird Butanol (67-70%) und für Beladungen von 10-20% Ethylacetat (82-93%) als Hauptprodukt gebildet.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sowohl im Batch- als auch im Konti-Reaktor höhere Metallbeladungen den Ethanol-Umsatz steigern und die Selektivitäten zu Butanol-, Diethylether und Ethylacetat einen ähnlichen Verlauf in Abhängigkeit der Metallbeladung aufweisen.

5.2.4.4. 1%-ige Metallträgerkatalysatoren (M/Al₂O₃) im Konti-Reaktor

Zur Ergänzung der katalytischen Versuche im Batch-Reaktor wurden im Folgenden 1%-ige M/Al₂O₃ (M = Ir,Pt,Ni,Co; Al₂O₃: KR-90) Katalysatoren unter Standardbedingungen im kontinuierlichen Festbett-Reaktor eingesetzt. Die Präparation der Katalysatoren erfolgte mittels der IW-Methode. In Abb. 51 werden die Ergebnisse mit denen des reinen Trägermaterials KR-90 verglichen.

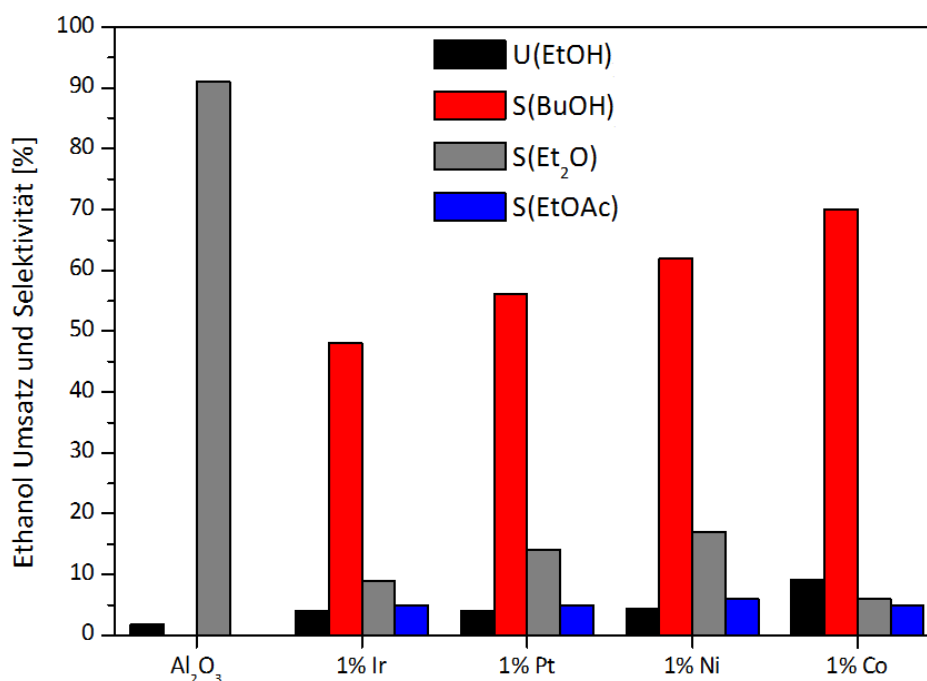


Abb. 51: Vergleich der Ethanol-Umsätze und Produktselektivitäten von 1%-igen M/Al₂O₃ (M = Ir,Pt,Ni,Co) Katalysatoren mit dem Trägermaterial Al₂O₃ (KR-90) in der Guerbet-Reaktion von Ethanol im kontinuierlichen Festbett-Reaktor. Reaktionsbedingungen: Konti; 250 °C; 70 bar; 0,25 mL/min Ethanol-Flussrate; 3,5 g Katalysator; steady-state; Reduktion: 500°C, 8 h, Formiergas (5% H₂ in N₂).

Wie Abb. 51 zeigt, erhöht sich der Ethanol-Umsatz im Vergleich zum reinen Trägermaterial (KR-90) bei allen Metallträgerkatalysatoren um 4-9%. Zudem wird für alle Metalle anstatt von Diethylether (KR-90: S_{Et₂O} = 93%) als Hauptprodukt Butanol mit Selektivitäten zwischen 48-70% gebildet. Es ergibt sich folgende Reihe abnehmender Butanol-Selektivität: Co (70%) > Ni (62%) > Pt (56%) > Ir (48%). Die Diethylether-Selektivität beträgt dabei in Abhängigkeit des Metalls zwischen 6-17%. Zusätzlich wird die Bildung von größeren Mengen Crotylalkohol für Ir (S = 17%) und Pt (S = 5%) beobachtet.

5.2.4.5. Screening von 1%-igen Metall geträgerten HAP-,HT und MgO Katalysatoren

Wie in Abb. 47 gezeigt wurde, konnten die höchsten Butanol-Selektivitäten für die untersuchten Metalle Ir, Pt, Ni und Co mit Al₂O₃ (KR-90) als Trägermaterial bei einer 1%-igen Beladung erreicht werden. Um den Einfluss der Metalle auch auf andere Trägermaterialien zu untersuchen, wurden für ein Screening verschiedene 1%-ige Metallträgerkatalysatoren (M = Ir,Pt,Ni,Co) mittels der IW-Methode präpariert. Dabei erfolgte die Wahl der in Tab. 27 aufgelisteten Trägermaterialien aufgrund der Ergebnisse der Trägermaterialscreenings in 5.2.1. und der Versuche mit MgO Katalysatoren in 5.2.2.3.

Tab. 27: Für das Screening von 1%-igen Metallträgerkatalysatoren verwendete Trägermaterialien.

Trägermaterial	Herstellung	Präkursor
HAP	Kalzinierung (500 °C, 5 h)	HAP (Sigma-Aldrich)
HT-Mg70	Kalzinierung (550 °C; 3 h)	Pural Mg70 (Sasol)
MgO-425°C	Kalzinierung (425 °C; 3 h)	(MgCO ₃) ₄ Mg(OH) ₂

Die synthetisierten Katalysatoren wurden dann unter Standardbedingungen in der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol im Batch-Reaktor eingesetzt. In den Tab. 28-30 werden die Ergebnisse mit denen von 1% M/Al₂O₃ (M = Ir,Pt,Ni,Co; Al₂O₃: KR-90) und der reinen Trägermaterialien verglichen.

Tab. 28: Vergleich der Ethanol-Umsätze von 1%-ige M/Träger (M = Ir,Pt,Ni,Co; Träger: HAP, HT-Mg70, MgO (425 °C), Al₂O₃ (KR-90)) Katalysatoren in der Guerbet-Reaktion von Ethanol im Batch-Reaktor. Reaktionsbedingungen: Batch; 250 °C; 100 mL Ethanol; 200 U/min; 1,65 g Katalysator; 8 h; Reduktion: Je nach Metall 225-400 °C; 7 h; Formiergas (5% H₂ in N₂).

Trägermaterial	U _{EtOH}	U _{EtOH}	U _{EtOH}	U _{EtOH}	U _{EtOH}
	reiner Träger	M = 1%Ir	M = 1%Pt	M = 1%Ni	M = 1%Co
HAP	7,3	7,5	6,8	11,2	12,5
HT-Mg70	8,1	10,3	14,1	12,2	8,4
MgO (425°C)	7,8	8,8	12	7,5	6,7
Al ₂ O ₃ (KR-90)	10,5	15,8	10,4	9,4	15,6

Tab. 28 verdeutlicht, dass die Ethanol-Umsätze der eingesetzten Katalysatoren nur für Ni und Co auf HAP, für Ir, Pt und Ni auf HT-Mg70, für Ir und Pt auf MgO (425 °C) und für Ir und Co auf Al₂O₃ (KR-90) nach 8 h Reaktionszeit höher sind als das jeweilige reine Trägermaterial. Im Vergleich zum reinen Trägermaterial steigen die Umsätze besonders stark an für 1% Pt/HT-Mg70 (+6%), 1% Co/HAP (+5,2%) und 1% Co/Al₂O₃ (KR-90, +5,1%).

Tab. 29: Vergleich der Butanol-Selektivitäten von 1%-igen M/Träger (M = Ir,Pt;Ni,Co; Träger: HAP, HT-Mg70, MgO (425 °C), Al₂O₃ (KR-90)) Katalysatoren in der Guerbet-Reaktion von Ethanol im Batch-Reaktor. Reaktionsbedingungen: Reaktor; 250 °C; 100 mL Ethanol; 200 U/min; 1,65 g Katalysator; 8 h; Reduktion: Je nach Metall 225-400 °C; 7 h; Formiergas (5% H₂ in N₂).

Trägermaterial	S _{BuOH}	S _{BuOH}	S _{BuOH}	S _{BuOH}	S _{BuOH}
	reiner Träger	M = 1%Ir	M = 1%Pt	M = 1%Ni	M = 1%Co
HAP	59	60	57	54	55
HT-Mg70	65	65	68	67	62
MgO (425 °C)	72	56	73	64	52
Al ₂ O ₃ (KR-90)	23	67	66	62	62

In Tab. 29 werden die nach 8 h Reaktionszeit erreichten Butanol-Selektivitäten miteinander verglichen. Es zeigt sich, dass durch das Aufbringen eines Metalls für alle 1% M/HAP (S_{BuOH} = 54-60%) und 1% M/HT-Mg70 (S_{BuOH} = 62-68%) Katalysatoren die Butanol-Selektivität praktisch konstant bleibt. Dagegen sinkt diese sogar, bis auf 1% Pt/MgO-425°C, bei den 1%-igen M/MgO (425 °C) Katalysatoren. Dafür wird eine Steigerung der Selektivität um 39-44% bei den 1%-igen M/Al₂O₃ (KR-90) beobachtet.

Tab. 30: Vergleich der Gesamt Guerbet-Selektivitäten von 1%-igen M/Träger (M = Ir,Pt;Ni,Co; Träger: HAP, HT-Mg70, MgO (425 °C), Al₂O₃ (KR-90)) Katalysatoren in der Guerbet-Reaktion von Ethanol im Batch-Reaktor. Reaktionsbedingungen: Batch; 250 °C; 100 mL Ethanol; 200 U/min; 1,65 g Katalysator; 8 h; Reduktion: Je nach Metall 225-400 °C; 7 h; Formiergas (5% H₂ in N₂). Gesamt-Guerbet: Summe der Butanol-, 2-Ethylbutanol-, 1-Hexanol-, 2-Ethylhexanol- und 1-Octanol-Selektivität).

Trägermaterial	S(Gesamt- Guerbet)	S(Gesamt- Guerbet)	S(Gesamt- Guerbet)	S(Gesamt- Guerbet)	S(Gesamt- Guerbet)
	reiner Träger	M = 1%Ir	M = 1%Pt	M = 1%Ni	M = 1%Co
HAP	71	76	72	82	67
HT-Mg70	77	76	82	82	72
MgO (425 °C)	75	58	78	67	54
Al ₂ O ₃ (KR-90)	23	75	72	68	74

Bei der Betrachtung der Gesamtselektivität aller Guerbet-Alkohole (Butanol, 1-Hexanol, 2-Ethylbutanol, 1-Octanol, 2-Ethylhexanol; Tab. 30) erreichen HT-Mg70 Katalysatoren die höchsten Selektivitäten von 76-82% nach 8 h Reaktionszeit. Besonders auffällig ist auch die Bildung von großen Mengen höherer Guerbet-Alkohole bei allen eingesetzten HAP-

Katalysatoren, die sich mit Selektivitäten von 15-28% zu den jeweiligen Butanol-Selektivitäten von 54-60% addieren.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch das Aufbringen von 1 wt% eines Metalls nicht bei allen Katalysatoren im Vergleich zum reinen Trägermaterial der Ethanol-Umsatz steigt. Die höchsten Butanol-Selektivitäten von 62-73% werden dabei für 1% Pt/MgO (425 °C), 1% Ni/MgO (425 °C), alle M/Al₂O₃ (KR-90) und M/HT-Mg70 Katalysatoren erreicht. Eine Gesamtselektivität von 82% zu allen Guerbet-Alkoholen weisen sowohl 1% Ni/HAP, 1% Ni/HT-Mg70 als auch 1% Pt/HT-Mg70 auf. Der Einfluss des Metalls auf die Produktselektivitäten des Trägermaterials nimmt in folgender Reihe ab: Al₂O₃ > MgO (425 °C) > HAP > HT-Mg70.

5.2.4.6. Screening von verschiedenen Co-Katalysatoren

Für Co/Al₂O₃ (KR-90) Katalysatoren wird bei niedrigen Co-Beladungen Butanol und bei hohen Ethylacetat als Hauptprodukt gebildet. Um zu untersuchen, ob dieser Selektivitätswechsel auch mit anderen Trägermaterialien auftritt, wurden auf Al₂O₃ (KR-90), MgO (425 °C), HT-Mg70 und HAP mittels der IW-Methode Co-Beladungen von 1%, 5% sowie 10% aufgebracht. Die hergestellten Co-Katalysatoren wurden, nach einer Reduktion bei 375 °C, unter Standardbedingungen im Batch-Reaktor eingesetzt. Bei einem Ethanol-Umsatz von 8% vergleicht Abb. 52 die Butanol- und Ethylacetat-Selektivitäten miteinander.

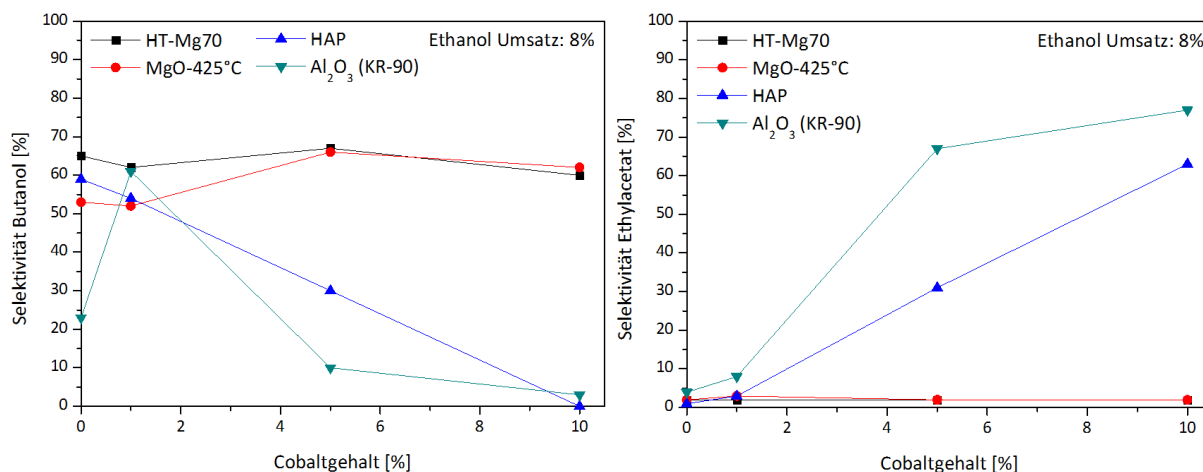


Abb. 52: Screening von Cobaltträgerkatalysatoren in der Guerbet-Reaktion von Ethanol im Batch-Reaktor. **Links:** Einfluss auf S_{Butanol} ; **Rechts:** Einfluss auf $S_{\text{Ethylacetat}}$; **Reaktionsbedingungen:** Batch; 250 °C; 100 mL Ethanol; 200 U/min; 1,65 g Katalysator; **Reduktion:** 375 °C; 7 h; Formiergas (5% H₂ in N₂).

Abb. 52 zeigt, dass wie schon Co/Al₂O₃ (KR-90, 5.2.4.2.) auch Co/HAP bei höheren Metallbeladungen anstatt Butanol als Hauptprodukt Ethylacetat bilden. So sinkt mit zunehmender Metallbeladung bei Co/HAP kontinuierlich die Butanol-Selektivität von 59% (0% Co) auf 0% (10% Co) ab (Abb. 52, links), wofür gleichzeitig die Ethylacetat-Selektivität von 1% auf 63% steigt (Abb. 52, rechts). Dagegen werden für Co/HT (60-67%) sowie Co/MgO (52-66%) bei allen Beladungen hauptsächlich Butanol als Produkt und zudem nur geringe Ethylacetat-Selektivitäten von 2% erhalten. Im Gegensatz zu Al₂O₃ (KR-90; S_{BuOH} = 24%)

erzielen die Trägermaterialien MgO, HAP und HT auch ohne Metall hohe Butanol-Selektivitäten von 54-65%.

5.2.4.7. Untersuchung der Standzeit von ausgewählten Katalysatoren

Die Standzeit bzw. Langzeitstabilität von heterogenen Katalysatoren gehört mit der Aktivität und der Selektivität zu den wichtigsten Kriterien für die industrielle Eignung eines Katalysators. Eine geringe Standzeit ist mit hohen Kosten verbunden, da im besten Fall der Prozess für eine Regenerierung nur unterbrochen und im schlimmsten Fall der Katalysator komplett ausgetauscht werden muss. Der graduelle Verlust von Aktivität und/oder Selektivität und eine damit verbundene kürzere Standzeit kann die Folge von verschiedenen physischen und chemischen Prozessen sein, wie z.B.:

- Blockierung aktiver Zentren
- Verlust von katalytisch aktiven Zentren aufgrund von chemischen, thermischen und mechanischen Prozessen

In der Literatur wurden für die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol auch Versuche zur Untersuchung der Langzeitstabilität aktiver Katalysatoren sowohl in Repeated-Batches als auch in einem kontinuierlichen Festbett-Reaktor durchgeführt. Marcu et al. setzten Cu/HT^[71] und Pd/HT^[69] in Repeated-Batches ein und konnten zeigen, dass diese in drei aufeinander folgenden Batches ihren Ethanol-Umsatz und ihre Produktselektivitäten nur geringfügig veränderten. Die Arbeiten von Riitonen et al. befassten sich mit M/Al₂O₃ (M = Ni, Cu, Co) Katalysatoren, die über einen Zeitraum von 100 h im kontinuierlichen Festbett-Reaktor konstante Umsätze und Selektivitäten aufwiesen.^[70]

Im Folgenden wurde die Langzeitstabilität von M/Al₂O₃ (KR-90) Katalysatoren exemplarisch an 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) und 10% Ni/Al₂O₃ (KR-90) untersucht. Die Wahl auf das Katalysatorsystem M/Al₂O₃ (KR-90) erfolgte dabei aufgrund der hohen Selektivitäten zu Butanol im Batch- (bis zu 62%) und im Konti-Reaktor (bis zu 70%). Mit beiden Katalysatoren wurden dafür Langzeittests (98-105 h) im Konti-Reaktor und für 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) Repeated-Batches durchgeführt.

Repeated Batches

Für die Repeated-Batches wurde 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) unter Standardbedingungen im Batch-Reaktor eingesetzt. Jeder Batch wurde nach einer Reaktionszeit von 8 h abgebrochen und der Katalysator vom Reaktionsgemisch abfiltriert. Dieser wurde dann im Trockenschrank bei 80 °C über Nacht getrocknet und in einem folgenden Batch-Versuch wiederverwendet. Zusätzlich wurde zur Untersuchung eines möglichen Cobaltleachings nach jedem Versuch im Batch-Reaktor das Reaktionsgemisch mittels ICP-OES untersucht. Aufgrund von Katalysatorverlusten bei der Probenahme und der Katalysatorabtrennung wurde anstatt des Umsatzes die Aktivität

($\text{mmol}_{\text{EtOH}}/\text{g}_{\text{Kat.}}\cdot\text{h}$) zum Vergleich der Batch-Versuche bestimmt. Die Ergebnisse der Repeated-Batches werden in Abb. 53 bezüglich ihrer Aktivität, Butanol-, Diethylether und 1,1-Diethoxyethan-Selektivität zusammengefasst.

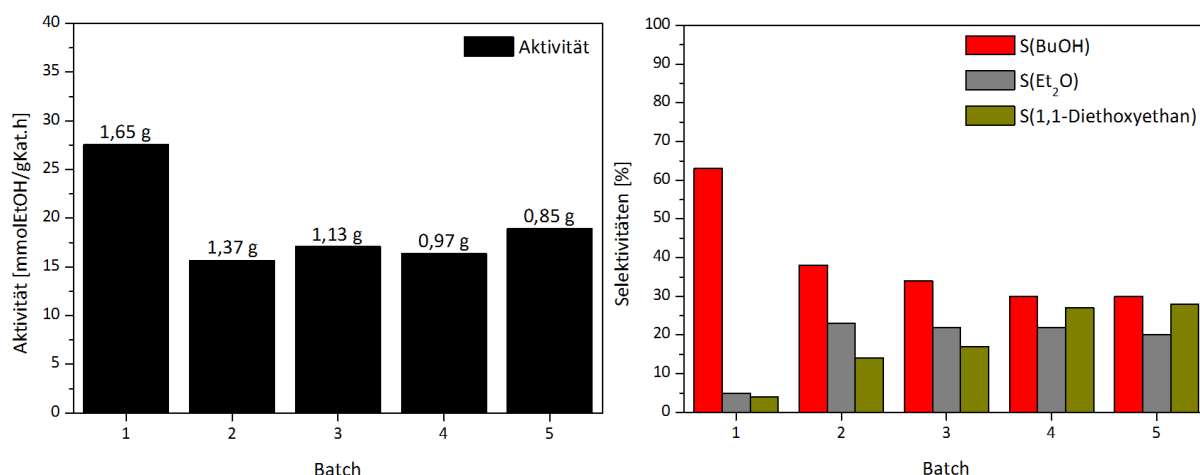


Abb. 53: Repeated-Batches mit 1% $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (KR-90) in der Guerbet-Reaktion von Ethanol. **Links:** Aktivität; **Rechts:** Selektivitäten zu Butanol, Diethylether und 1,1-Diethoxyethan. Reaktionsbedingungen: Batch; 250 °C; 100 mL Ethanol; 200 U/min; Reduktion: 375 °C; 7 h; Formiergas (5% H_2 in N_2).

Abb. 53 (**links**) zeigt, dass schon nach dem ersten Batch-Versuch die Aktivität von 27,5 $\text{mmol}_{\text{EtOH}}/\text{g}_{\text{Kat.}}\cdot\text{h}$ auf 16 $\text{mmol}_{\text{EtOH}}/\text{g}_{\text{Kat.}}\cdot\text{h}$ abfällt und dann für die folgenden Versuche mit 16-19 $\text{mmol}_{\text{EtOH}}/\text{g}_{\text{Kat.}}\cdot\text{h}$ relativ konstant bleibt. Gleichzeitig verringert sich die Butanol-Selektivität von 63% im ersten Batch auf 38% im zweiten und beträgt im fünften Batch nur noch 30% (Abb. 53, **rechts**). Dafür steigen sowohl die Diethylether- als auch die 1,1-Diethoxyethan-Selektivität von anfangs 5% bzw. 4% (Batch-1) auf 23% und 18% im zweiten Batch-Versuch an. In den weiteren Versuchen bleibt die Diethylether-Selektivität konstant und die 1,1-Diethoxyethan-Selektivität erhöht sich kontinuierlich auf 28% (Batch-5). In den ICP-OES Messungen aller Reaktionsmischungen konnte kein Leaching des Cobalts festgestellt werden.

Die Ergebnisse deuten auf eine Veränderung der Säure-Base-Eigenschaften des 1% $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (KR-90) Katalysators hin, da Diethylether und 1,1-Diethoxyethan an sauren Zentren von Katalysatoren gebildet werden. Möglicherweise werden schon während des ersten Batch-Versuches Adsorptionszentren für Ethanol und aktive Zentren für die Butanolbildung durch bestimmte Spezies blockiert, wodurch die Aktivität und Butanol-Selektivität abnehmen.

Langzeittests im Konti-Reaktor

Die Langzeittests mit 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) und 10% Ni/Al₂O₃ (KR-90) wurden unter Standardbedingungen im kontinuierlichen Festbett-Reaktor über einen Reaktionszeitraum von 98 h bzw. 105 h durchgeführt. Die Ergebnisse beider Versuche sind in Abb. 54 dargestellt.

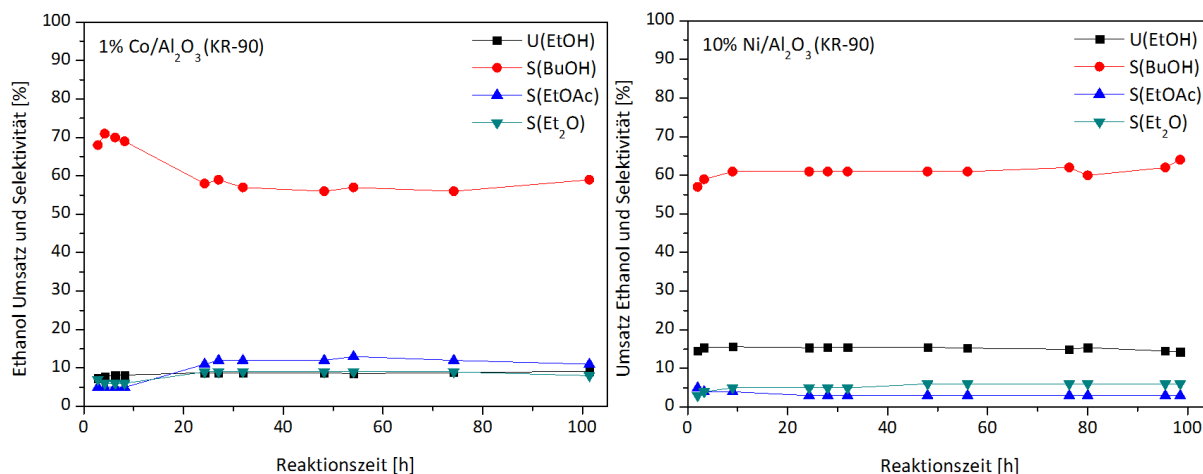


Abb. 54: Langzeittests mit 1% Co/Al₂O₃ (KR-90, **links**) und 10% Ni/Al₂O₃ (KR-90, **rechts**) in der Guerbet-Reaktion von Ethanol im kontinuierlichen Festbett-Reaktor. Reaktionsbedingungen: Konti; 250 °C; 70 bar; 0,25 mL/min Ethanol-Flussrate; 3,5 g Katalysator; Reduktion: 500°C, 8 h, Formiergas (5% H₂ in N₂).

Der Langzeitversuch mit 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) zeigt (Abb. 54, **links**), dass der Ethanol-Umsatz über den gesamten Reaktionszeitraum konstant zwischen 8-9% liegt. Dagegen sinkt die Butanol-Selektivität gleichzeitig von 71% auf ca. 58% nach 24 h ab, wofür sich aber die Ethylacetat-Selektivität von 5% auf ca. 12% und die Diethylether-Selektivität von 6% auf 9% erhöht. Mit einer Reaktionszeit von $t > 24$ h verändern sich der Umsatz und die Produktselektivitäten bis zum Abbruch der Reaktion nach 105 h nur noch geringfügig. Dagegen weist 10% Ni/Al₂O₃ (KR-90) in Abb. 54 (**rechts**) eine höhere Langzeitstabilität auf, da der Umsatz mit ca. 15% und die Butanol-Selektivität mit 61% während der gesamten Reaktionszeit von 98 h nahezu konstant bleiben.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass 10% Ni/Al₂O₃ (KR-90) im Vergleich zu 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) eine bessere Langzeitstabilität zeigt. Für 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) verringert sich die Butanol-Selektivität sowohl in den Repeated-Batch-Versuchen als auch im Langzeitversuch im Konti-Reaktor. Besonders stark nimmt diese in den Batch-Versuchen ab und sinkt von anfangs 63% (Batch-1) auf 30% (Batch-5). Hingegen beträgt der Selektivitätsverlust im Konti-Reaktor nur 12-14%. Möglicherweise können diese Unterschiede mit dem Filtrieren und Trocknen des Katalysators zwischen den einzelnen Batch-Einsätzen zusammenhängen, wodurch eine Desaktivierung von aktiven Zentren für die Bildung von Butanol, z.B. durch Oxidation, auftritt.

5.2.4.8. Zusammenfassung

Die in 5.2.2. näher untersuchten Katalysatorsysteme (HAP, HT, MgO, Al₂O₃) dienten als Basis für die weitere Entwicklung von aktiven, selektiven und in der Literatur unbekannter Metallträgerkatalysatoren für die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol. Als erstes wurde in Screeningversuchen eine Reihe von 10% M/Al₂O₃ (Al₂O₃: KR-90) Katalysatoren unter Standardbedingungen im Batch-Reaktor eingesetzt. Die Wahl fiel auf Al₂O₃ (KR-90) als Trägermaterial, trotz geringer Butanol-Selektivität (24%, 8 h, 5.2.1.), aufgrund der hohen erzielten Butanol-Selektivitäten in 5.1. von Ni/Al₂O₃-Katalysatoren im Batch- (55%, 8 h; 20,7% Ni/Al₂O₃) und Konti-Reaktor (60%, steady-state; 8% Ni/Al₂O₃). Die Ergebnisse der Versuche und die dabei gewonnenen Erkenntnisse können wie folgt zusammengefasst werden:

- Durch das Aufbringen eines Übergangsmetalls auf Al₂O₃ (KR-90) erhöht sich der Ethanol-Umsatz gegenüber dem reinen Trägermaterial von 10,5% (8 h). Die höchsten Umsätze weisen Co (25%) > Rh (19%) > Ir (18%) auf.
- Die Butanol-Selektivitäten liegen, bis auf die Übergangsmetalle Cu und Co, um 27-68% über der Butanol-Selektivität des reinen Trägermaterials (24%). Cu/Al₂O₃ ($S_{\text{EtOAc}} = 47\%$) und Co/Al₂O₃ ($S_{\text{EtOAc}} = 77\%$) bilden als Hauptprodukt Ethylacetat anstatt von Butanol.
- Die höchsten Butanol-Selektivitäten werden für Ir (68%) > Pt (67%) > Ni (63%) erhalten.
- Es scheint, als würde das Metall die für die Bildung von Diethylether aktiven Zentren deaktivieren, möglicherweise durch Blockierung, und somit die Reaktion zu Butanol oder Ethylacetat begünstigen.^[70]

In weiterführenden Versuchen wurde der Einfluss der Metallbeladung für die Metalle Ir, Pt, Ni und Co mit dem Katalysatorsystem M/Al₂O₃ (KR-90) auf die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol im Batch- und Konti-Reaktor untersucht. Nachstehend wird eine Übersicht über die dabei erzielten Ergebnisse gegeben:

- Höhere Metallbeladungen führen zu größeren Ethanol-Umsätzen.
- Schon geringe Metallbeladungen (1%) verringern die Diethyletherbildung erheblich.
- Für 1% M/Al₂O₃ (M = Ir, Pt, Ni, Co; Al₂O₃: KR-90) wird ein Maximum der Butanol-Selektivität erzielt (Ir > Pt > Ni = Co).
- Co/Al₂O₃ (KR-90) Katalysatoren bilden je nach Metallbeladung entweder Butanol oder Ethylacetat als Hauptprodukt.
- Bei gleichem Ethanol-Umsatz werden für Co und Ni im Konti-Reaktor höhere Butanol-Selektivitäten erhalten.
- Die geringere Verweilzeit des Reaktionsgemisches im Konti-Reaktor führt für die Metalle Ir und Pt zur Bildung größerer Mengen an Crotylalkohol, wodurch sich die Selektivität zu Butanol verringert.

Um weitere Erkenntnisse über den ungewöhnlichen Selektivitätswechsel von Butanol zu Ethylacetat bei höheren Cobaltbeladungen zu gewinnen, wurden auch Co/HAP (HAP: Sigma-Aldrich), Co/MgO (425 °C) und Co/HT (HT: Pural Mg70) Katalysatoren mit Beladungen von 1-10 wt% im Batch-Reaktor getestet. Dabei stellte sich überraschenderweise heraus, dass auch Co/HAP einen Selektivitätswechsel aufweisen (10% Co/HAP; $S_{\text{EtOAc}} = 63\%$), hingegen dieser nicht für Co/MgO (425 °C) und Co/HT Katalysatoren beobachtet werden kann.

Zusätzlich wurden 1%-ige Metallträgerkatalysatoren ($M = \text{Ir, Pt, Ni, Co}$) mit den Trägermaterialien HAP (Sigma-Aldrich), HT-Mg70, MgO (425 °C) und Al_2O_3 (KR-90) systematisch bezüglich ihrer Ethanol-Umsätze, Butanol-Selektivitäten und der Gesamtselektivität aller Guerbet-Alkohole untersucht.

Eine Zusammenfassung von Ergebnissen ausgewählter Literatur unbekannter aktiver Metallträgerkatalysatoren für die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol gibt Tab. 31.

Tab. 31: Zusammenfassung der Ergebnisse ausgewählter Literatur unbekannter Metallträgerkatalysatoren in der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol im Batch- (Reaktionszeit: 8 h) und Konti-Reaktor (steady-state).

Katalysator	Reaktor	U(EtOH,%)	S(BuOH,%)	$\Sigma S(\text{BuOH} + \text{Guerbet})$
1% Ni/HAP (Sigma-Aldrich)	Batch	11,2	54	82
1% Ni/HT-Mg70	Batch	12,2	67	82
1% Pt/MgO-425°C	Batch	12,0	73	82
1% Co/ Al_2O_3 (KR-90)	Batch	15,6	62	74
1% Co/ Al_2O_3 (KR-90)	Konti	9,0	70	77
10% Ni/ Al_2O_3 (KR-90)	Batch	17,4	63	77
10% Ni/ Al_2O_3 (KR-90)	Konti	18,8	61	76

Zudem wurden Repeated-Batches mit 1% Co/ Al_2O_3 (KR-90) sowie Langzeittests (ca. 100 h) mit 1% Co/ Al_2O_3 (KR-90) und 10% Ni/ Al_2O_3 (KR-90) im Konti-Reaktor durchgeführt. Beide Katalysatoren wiesen eine akzeptable Langzeitstabilität auf, wobei sich im Gegensatz zu 10% Ni/ Al_2O_3 (KR-90) die Butanol-Selektivität für 1% Co/ Al_2O_3 (KR-90) sowohl im Batch- als auch Konti-Reaktor verringerte.

5.3. Katalysatoroptimierung

Die Katalysatoroptimierung ist von zentraler Bedeutung für die Entwicklung eines aktiven, selektiven und langzeitstabilen Katalysators. Denn eine Nutzung erfolgt selten, ohne dass ein Katalysatorsystem vorher in bestimmten Eigenschaften durch Veränderung der Katalysatorpräparation verbessert wurde.^[26] Zum Beispiel sind schon geringe Aktivitäts- oder Selektivitätssteigerungen mit erheblichen Einsparungen bei den Prozesskosten verbunden. Die Herstellung eines Katalysators involviert eine Reihe von komplexen Prozessen, von denen viele noch nicht vollständig verstanden werden. Schon kleine Änderungen der Katalysatorpräparation können zu einer großen Veränderung der Katalysatoreigenschaften führen, die wiederum entscheidend für die Aktivität, Selektivität und Langzeitstabilität sind. Dabei ist es möglich, die bei der Katalysatorherstellung ablaufenden Prozesse in allgemeinen Teilschritten zusammenzufassen.^[21,36] Im Folgenden werden diese für wichtige und häufig auftretende Prozesse schematisch am Beispiel der Synthese von Metallträgerkatalysatoren beschrieben (Abb. 55).

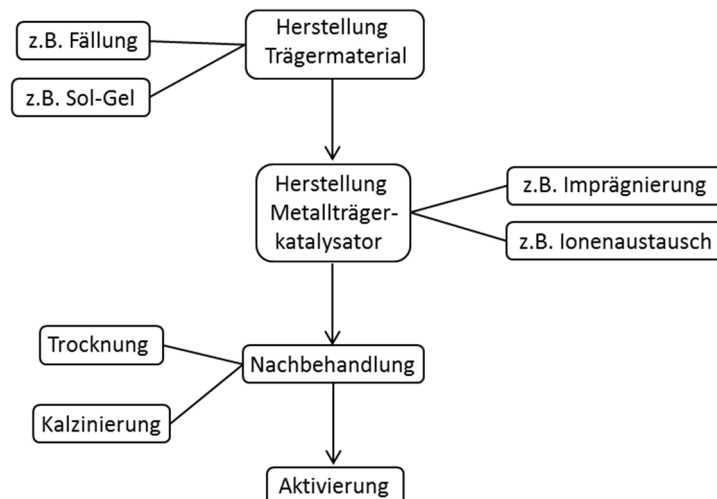


Abb. 55: Schematische Darstellung der Herstellung von Metallträgerkatalysatoren (adaptiert nach [21]).

Am Anfang der Katalysatorpräparation steht immer die Synthese des Katalysators oder Trägermaterials, die z.B. durch eine Fällung erfolgen kann. Für Metallträgerkatalysatoren schließt ein weiterer Schritt an, bei dem das Metall z.B. mittels Imprägnierung oder Ionenaustausch auf das Trägermaterial gebracht wird. Dann wird der Katalysator in einem weiteren Teilschritt einer Nachbehandlung unterzogen, die unter anderem Operationen wie Filtrierung, Trocknung und Kalzinierung beinhalten kann. In einem abschließenden Schritt wird der Metallträgerkatalysator, z.B. durch Reduktion mit Wasserstoff, für den Einsatz aktiviert.

Aufgrund der Ergebnisse von Metallträgerkatalysatoren in 5.2.4. wurden exemplarisch die Katalysatorsysteme 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) und 10% Ni/Al₂O₃ (KR-90) für die Katalysatoroptimierung durch Variation der Katalysatorpräparation ausgewählt. Beide Systeme erreichen sowohl im Batch- als auch Konti-Reaktor hohe Ethanol-Umsätze und Butanol-Selektivitäten und weisen zusätzlich eine akzeptable Langzeitstabilität auf. Für die Optimierung wurden verschiedene Aspekte bei der Herstellung beider Katalysatorsysteme variiert, um mögliche Einflussgrößen auf die Guerbet-Reaktion aufzuzeigen und im Idealfall den Umsatz und die Butanol-Selektivität zu steigern. Abb. 56 stellt schematisch die untersuchten Aspekte bei der Katalysatorpräparation dar.

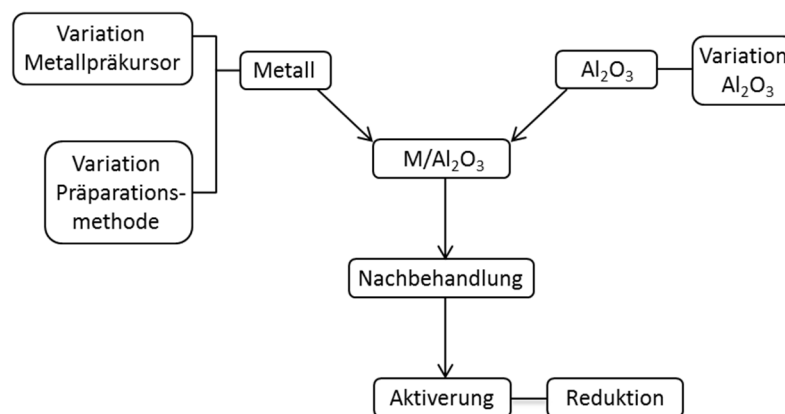


Abb. 56: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit variierten Parameter der Katalysatorpräparation von M/Al₂O₃ (M = Ni,Co; Al₂O₃: KR-90) Katalysatoren.

Zunächst wurde für eine Versuchsreihe auf fünf verschiedenen Al₂O₃ mittels der IW-Methode 10 wt% Nickel aufgebracht, um den Einfluss des Trägermaterials auf die Guerbet-Reaktion zu studieren. Des Weiteren wurden sowohl 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) und 10% Ni/Al₂O₃ (KR-90) Katalysatoren mit verschiedenen Metallpräkursoren präpariert. Auch die Präparationsmethode wurde für 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) variiert, um mögliche Einflussfaktoren abzuleiten. Zusätzlich wurde die Reduktion von Co/Al₂O₃ (1%, 10%; Al₂O₃: KR-90) und 10% Ni/Al₂O₃ (KR-90) Katalysatoren untersucht.

5.3.1. Einfluss des Al_2O_3 -Trägermaterials (10% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$)

Zur Untersuchung des Einflusses des Al_2O_3 -Trägermaterials von 10% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalysatoren auf die Guerbet-Reaktion wurde auf fünf verschiedenen Al_2O_3 mittels der IW-Methode (Metallpräkursor: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 10 wt% Nickel aufgebracht. Die Auswahl der Al_2O_3 erfolgte dabei aufgrund ihrer unterschiedlichen texturalen Eigenschaften (vgl. Tab. 24) und der in 5.2.2.4 erzielten Ergebnisse.

Alle Metallträgerkatalysatoren wurden unter Standardbedingungen im Batch-Reaktor eingesetzt und ihre Ethanol-Umsätze miteinander nach 8 h Reaktionszeit (Abb. 57, **links**) sowie ihre Butanol-, Diethylether- und Guerbet-Selektivitäten bei einem Umsatz von 13% verglichen (Abb. 57, **rechts**).

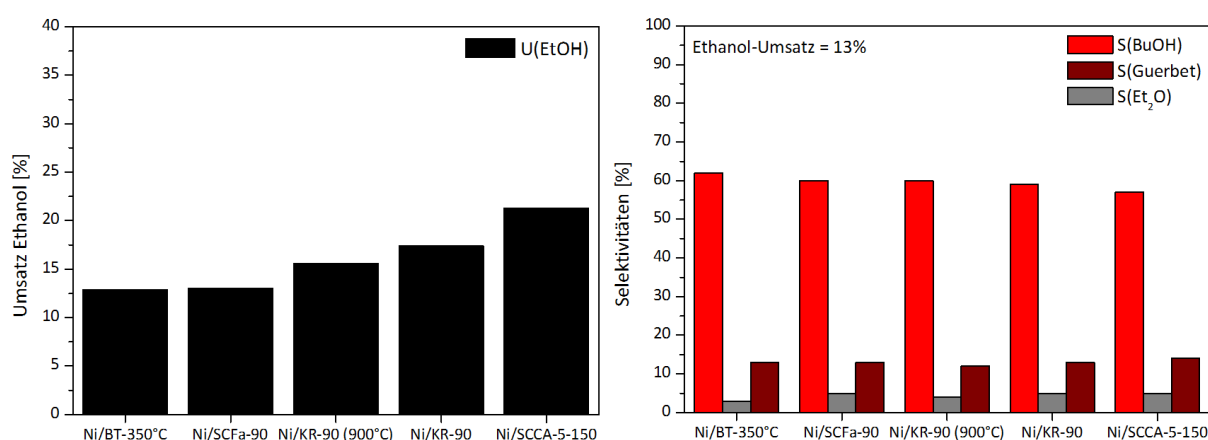


Abb. 57: Einfluss des Trägermaterials bei 10% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalysatoren auf die Guerbet-Reaktion von Ethanol im Batch-Reaktor. **Links:** Ethanol-Umsatz; **Rechts:** Produktselektivitäten bei $U_{\text{EtOH}}=13\%$; Reaktionsbedingungen: Batch; 250 °C; 100 mL Ethanol; 200 U/min; 8 h; Reduktion: 350 °C; 7 h; Formiergas (5% H_2 in N_2).

Alle Metallträgerkatalysatoren erreichen in Abb. 57 (**links**) Ethanol Umsätze im Bereich zwischen 13% und 21%, die in der Reihe $\text{Ni}/\text{SCCa-5-150}$ (21%) > $\text{Ni}/\text{KR-90}$ (17%) > $\text{Ni}/\text{KR-90-900}^\circ\text{C}$ (16%) abnehmen. Im Gegensatz dazu weisen bei einem Umsatz von 13% alle Nickel-Katalysatoren fast identische Butanol- (57-62%), Guerbet- (12-14%) und Diethylether-Selektivitäten (3-5%) auf (Abb. 57, **rechts**).

Auch bei 10% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalysatoren wurden, wie schon für reine Al_2O_3 (5.2.2.4.), unterschiedliche Ethanol-Umsätze erhalten, die vermutlich mit der für die Guerbet-Reaktion zur Verfügung stehenden spezifischen Oberfläche korrelieren. Im Vergleich zu den reinen Trägermaterialien wurden zudem deutlich niedrigere Diethylether-Selektivitäten dafür aber auch größere Butanol- und Guerbet-Selektivitäten beobachtet. Trotz der erheblichen Unterschiede zwischen den verschiedenen Al_2O_3 bezüglich ihrer Modifikation und texturalen Eigenschaften hatte die Variation des Trägermaterials nur unwesentliche Auswirkungen auf die Produktselektivitäten.

5.3.2. Einfluss des Metallpräkursors bei der IW-Methode

Die Wahl des Metallpräkursors bei der Herstellung von Metallträgerkatalysatoren mittels der IW-Methode kann einen großen Einfluss auf die Größe der Metallpartikel, ihrer Verteilung auf der Katalysatoroberfläche und damit auf die Eigenschaften der Katalysatoroberfläche haben. Auch ein Verbleib des Anions (z.B. Cl^- oder NO_3^-) auf dem Katalysator beim Einsatz von Metallsalzen als Präkursoren könnte Auswirkungen auf die Oberflächeneigenschaften des Katalysators haben und damit auf die katalytische Aktivität und Selektivität. Imprägnierungen werden nach vorhandenen oder ausbleibenden Wechselwirkungen zwischen Trägermaterial und Präkursor unterteilt. Bei einer auftretenden Wechselwirkung bildet der Präkursor durch Ionentausch, Adsorption oder chemische Reaktion eine Bindung mit der Oberfläche des Trägermaterials aus. Zusätzlich können die Präkursoren in Lösung ein basisches oder saures Verhalten aufweisen und somit den pH-Wert der Imprägnierlösung verändern, der unter anderem die Stärke der Anbindung der Metallvorstufe auf das Trägermaterial beeinflussen kann.^[26, 36]

Um den Einfluss des für die IW-Methode verwendeten Metallpräkursors zu untersuchen, wurden für die Herstellung von 1% $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (KR-90) und 10% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (KR-90) verschiedene Metallsalze, bei gleichbleibender Präparationsmethode, eingesetzt. Die daraus resultierenden Katalysatoren wurden dann unter Standardbedingungen im Batch-Reaktor getestet.

10% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (KR-90)

Zur Untersuchung des Einflusses des bei der IW-Methode verwendeten Metallsalzes auf die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol wurden für 10% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (KR-90) Katalysatoren die in Tab. 32 aufgelisteten Metallsalze verwendet. Von diesen zeigen $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ein saures sowie $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ein basisches Verhalten in Lösung.

Tab. 32: Verwendete Nickelsalze für die Herstellung von 10% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (KR-90) und ihr Säure-Base-Verhalten in wässriger Lösung.

Metallsalz	Säure-Base-Verhalten
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (NiCl_2)	sauer
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (NiSO_4)	sauer
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$)	sauer
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (NiAc_2)	basisch

Die mit den verschiedenen Nickelsalzen präparierten Katalysatoren wurden unter Standardbedingungen im Batch-Reaktor eingesetzt und ihre Ergebnisse mit denen des reinen Trägermaterials (KR-90) verglichen. In Abb. 58 sind sowohl die erreichten Ethanol-Umsätze nach 8 h Reaktionszeit (**links**) als auch die Butanol-, Diethylether und Guerbet-Selektivität bei einem Umsatz von 10,5% dargestellt (**rechts**).

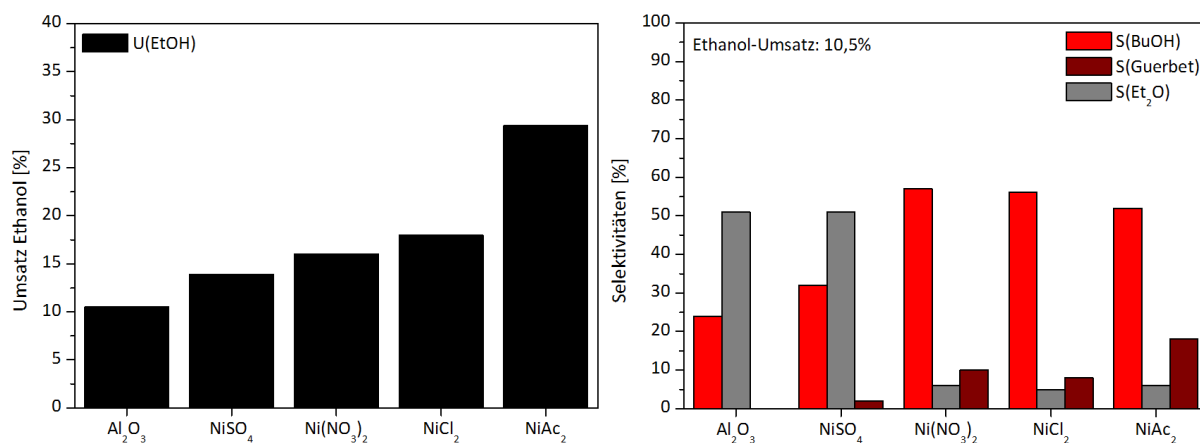


Abb. 58: Einfluss des Metallpräkursors bei der Präparation von 10% Ni/Al₂O₃ (KR-90) Katalysatoren mittels der IW-Methode auf die Guerbet-Reaktion von Ethanol im Batch-Reaktor. **Links:** Ethanol-Umsatz; **Rechts:** Produktselektivitäten bei $U_{\text{EtOH}} = 10,5\%$; Reaktionsbedingungen: Batch; 250 °C; 100 mL Ethanol; 200 U/min; 8 h; Reduktion: 350-600 °C; 7 h; Formiergas (5% H₂ in N₂).

Im Vergleich zum reinen Trägermaterial Al₂O₃ (KR-90; $U_{\text{EtOH}} = 10,5\%$) sind in Abb. 58 (**links**) die Umsätze aller Nickelträgerkatalysatoren mit 14-29% höher, die in der Reihe NiAc₂ (29%) > NiCl₂ (18%) > NiNO₃ (16%) abnehmen. Dagegen verdeutlichen die Produktselektivitäten bei einem Umsatz von 10,5%, dass die Nickelkatalysatoren in zwei Gruppen eingeteilt werden können (Abb. 58, **rechts**). So weist der NiSO₄-Katalysator eine zum reinen Al₂O₃ (KR-90) identische Diethylether-Selektivität von 51% und nur eine leicht höhere Butanol-Selektivität von 32% auf. Dagegen unterscheiden sich die Selektivitäten der mit NiCl₂, Ni(NO₃)₂ und NiAc₂ präparierten Katalysatoren erheblich von denen des reinen Trägermaterials. Sie bilden sowohl größere Mengen an Butanol ($S_{\text{BuOH}} = 52-57\%$) als auch höheren Guerbet-Alkoholen ($S_{\text{Guerbet}} = 8-18\%$).

Somit verdeutlichen die Ergebnisse, dass der eingesetzte Metallpräkursor in der IW-Methode sowohl den Ethanol-Umsatz als auch die Produktselektivitäten für 10% Ni/Al₂O₃ (KR-90) Katalysatoren beeinflusst. Dabei sticht zum einen besonders der mit NiSO₄ hergestellte Katalysator heraus, der sich in den Ergebnissen nur geringfügig von dem Al₂O₃-Trägermaterial unterscheidet. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre eine geringe Dispersion von großen Nickelpartikeln auf der Katalysatoroberfläche, die aufgrund der eher punktuellen Veränderung der Oberfläche die Diethyletherbildung nicht hemmt. Hingegen deutet zum anderen der hohe Umsatz für den Ni(CH₃COO)₂ Katalysator auf eine hohe Dispersion von kleinen Nickelpartikeln hin, wodurch eine größere Anzahl von katalytisch aktiven Zentren für die Guerbet-Reaktion zur Verfügung steht. Mit diesen Ergebnissen konnte aber keine

Korrelation mit dem Säure-Base-Verhalten der Präkursoren in wässriger Lösung abgeleitet werden.

1% Co/Al₂O₃ (KR-90)

Analog zu den Nickelkatalysatoren wurden 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) Katalysatoren mit verschiedenen Metallsalzen (CoCl₂·6H₂O, Co(CH₃COO)₂·4H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O) mittels der IW-Methode hergestellt (Tab. 33). Zusätzlich wurde ein 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) mit einem in Ethanol (99,99%) anstelle von H₂O gelösten Präkursor (Co(NO₃)₂·6H₂O) präpariert, um zusätzlich den Einfluss des bei der IW-Methode verwendeten Lösungsmittels zu untersuchen. Außer dem basischen Co(CH₃COO)₂·4H₂O zeigen alle Cobaltsalze ein saures Verhalten in wässriger Lösung.

Tab. 33: Verwendete Cobaltsalze für die Herstellung von 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) und ihr Säure-Base-Verhalten in wässriger Lösung.

Metallsalz	Säure-Base-Verhalten
CoCl ₂ ·6H ₂ O (CoCl ₂)	sauer
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (Co(NO ₃) ₂)	sauer
Co(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O (CoAc ₂)	basisch

Die mit unterschiedlichen Metallsalzen hergestellten 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) Katalysatoren wurden unter Standardbedingungen im Batch-Reaktor eingesetzt. Ihre Ergebnisse wurden mit denen des reinen Trägermaterials Al₂O₃ (KR-90) bezüglich des Ethanol-Umsatzes nach 8 h sowie der Butanol-, Diethylether und Guerbet-Selektivität bei einem Umsatz von 10,5% verglichen (Abb. 59).

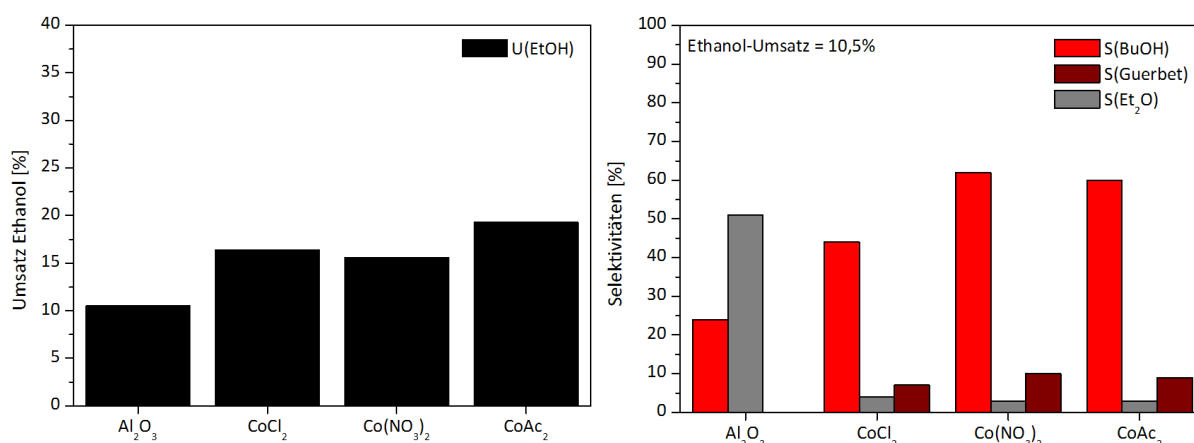


Abb. 59: Einfluss des Metallpräkursors bei der Präparation von 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) Katalysatoren mittels der IW-Methode auf die Guerbet-Reaktion von Ethanol im Batch-Reaktor. **Links:** Ethanol-Umsatz; **Rechts:** Produktselektivitäten bei U_{EtOH} = 10,5%; **Reaktionsbedingungen:** Batch; 250 °C; 100 mL Ethanol; 200 U/min; 8 h; **Reduktion:** 375 °C; 7 h; Formiergas (5% H₂ in N₂).

Alle Cobaltkatalysatoren weisen in Abb. 59 (**links**) im Vergleich zum reinen Trägermaterial ($U_{\text{EtOH}} = 10,5\%$) mit 16-19% höhere Umsätze auf. Der höchste Umsatz von 19% wird dabei mit CoAc_2 erzielt. Auch für die Produktselektivitäten (Abb. 59, **rechts**) können im Vergleich zum reinen Al_2O_3 (KR-90) deutliche Unterschiede festgestellt werden. Durch das Aufbringen von Cobalt verringert sich bei allen selbst-präparierten Cobaltträgerkatalysatoren die Diethylether-Selektivität auf ca. 3%, die aber gleichzeitig mit einer Erhöhung der Butanol-Selektivität auf 44-60% verbunden ist. Des Weiteren wird mit 1% $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (KR-90) Katalysatoren auch die Bildung von höheren Guerbet-Alkoholen beobachtet, deren Selektivitäten zwischen 7-10% liegen. Die Ethanol-Umsätze und Produktselektivitäten für die Metallsalze CoCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ und CoAc_2 weichen deutlich vom Al_2O_3 -Trägermaterial (KR-90) ab.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Verwendung von Ethanol anstatt H_2O als Lösungsmittel bei der IW-Methode kaum Auswirkungen auf die Ergebnisse in der Guerbet-Reaktion hatte (Ergebnisse hier nicht gezeigt). Zudem wurden mit CoCl_2 im Vergleich zu den anderen Metallsalzen um 14-18% geringere Butanol-Selektivitäten erzielt. Möglicherweise kann dies auf den sauren Chlorid-Liganden zurückgeführt werden.

5.3.3. Einfluss der Präparationsmethode für Metallträgerkatalysatoren

Für das Aufbringen eines Übergangsmetalls auf ein fertiges Trägermaterial gibt es eine Vielzahl von unterschiedlichen Präparationsmethoden. Zu den klassischen Methoden gehören unter anderem die Imprägnierung und die Auffällung (engl. depositionprecipitation; kurz DP).

Bei der Imprägnierung wird zwischen der sogenannten incipient-wetness (IW)-Methode und der Nassimprägnierung (Nass. Imp.) differenziert. Der Unterschied beider Präparationen liegt in der Größe des Volumens der Imprägnierlösung, das im Gegensatz zur IW-Methode ($V_{\text{Träger}} = V_{\text{Imprägnierlösung}}$) bei der Nass. Imp. in Relation zum Trägervolumen im Überschuss gegeben wird. Im Vergleich dazu befindet sich das Metallsalz bei DP-Methoden in gelöster Form in einer wässrigen Lösung. Aus dieser wird dann das Metall durch kontrollierte Zugabe eines Fällungsmittels als schwerlösliches Hydroxid, Salz oder als hydratisiertes Oxid ausgefällt. Besonders wichtig ist die Kontrolle des pH-Wertes während der Fällung, um eine gleichmäßige Verteilung der Metallpartikel auf dem Trägermaterial zu gewährleisten. Eine Möglichkeit dies zu erreichen, besteht in der Verwendung von Harnstoff, aus dem in situ das Fällungsreagenz OH^- bei Temperaturen zwischen 70-80 °C langsam gebildet wird (DP-Urea). Bei allen drei Methoden schließen sich noch weitere Schritte, wie z.B. Filtration und Reduktion, bis zum fertigen Katalysator an.^[18]

Für die Variation der Präparation von 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) Katalysatoren wurde die IW-, Nass. Imp. und die DP-Urea Methode ausgewählt und als Metallpräkursor Co(NO₃)₂·6H₂O verwendet. Der schematische Überblick über die drei Präparationsmethoden in Abb. 60 verdeutlicht ihre Verschiedenheit aufgrund der unterschiedlichen Teilschritte, wie z.B. bei der thermischen Nachbehandlung (Trocknung oder Reduktion).

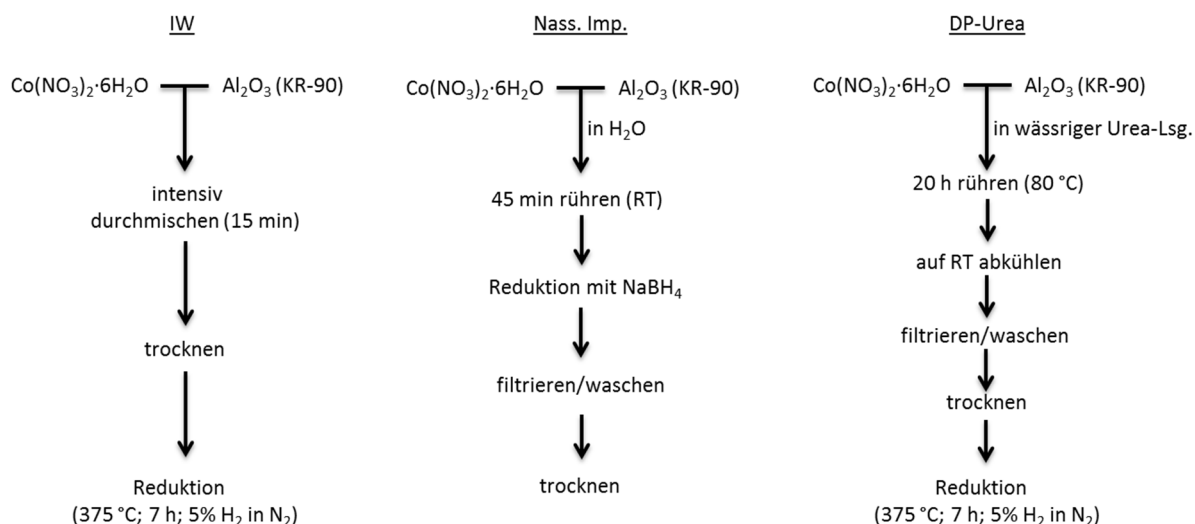


Abb. 60: Schematische Darstellung der Syntheseprotokolle aller untersuchten Präparationsmethoden (IW, Nass. Imp. und DP-Urea).

Die mit den verschiedenen Präparationsmethoden hergestellten 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) Katalysatoren wurden dann unter Standardbedingungen im Batch-Reaktor eingesetzt. Anschließend wurden ihre Ergebnisse bezüglich des Ethanol-Umsatzes nach 8 h (Abb. 61, **links**) sowie der Butanol-, Diethylether- und Guerbet-Selektivität bei einem Umsatz von 10,5% (Abb. 61, **rechts**) mit den Ergebnissen des reinen Trägermaterials Al₂O₃ (KR-90) verglichen.

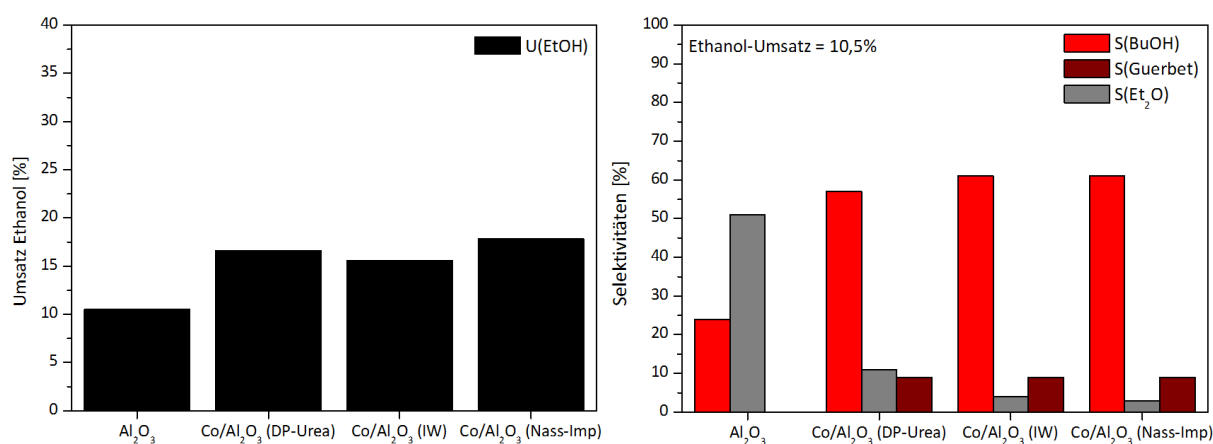


Abb. 61: Einfluss der Katalysatorpräparationsmethode bei 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) Katalysatoren auf die Guerbet-Reaktion von Ethanol im Batch-Reaktor. **Links:** Ethanol-Umsatz; **Rechts:** Produktselektivitäten bei U_{EtOH} = 10,5%; **Reaktionsbedingungen:** Batch; 250 °C; 100 mL Ethanol; 200 U/min; 8 h; **Reduktion:** 375 °C; 7 h; Formiergas (5% H₂ in N₂).

Wie Abb. 61 zeigt, werden für alle drei Cobaltkatalysatoren sehr ähnliche Umsätze zwischen 16% und 18% erreicht, die höher liegen als für das reine Trägermaterial Al_2O_3 (KR-90) ($U_{\text{EtOH}} = 10,5\%$). Aber auch die Selektivitäten zu Butanol mit 57-61% und zu den höheren Guerbet-Alkoholen von 9% unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Dagegen liegt die Diethylether-Selektivität des DP-Urea Cobaltkatalysators mit 11% im Vergleich zu den anderen beiden Katalysatoren um ca. 8% höher. Unter Umständen hängt diese Abweichung mit einer unvollständigen Abscheidung des Cobalts auf dem Trägermaterial bei der DP-Urea Methode zusammen, wodurch die Diethyletherbildung nur in geringerem Maße inhibiert werden kann.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass obwohl die drei Präparationsmethoden (IW, Nass. Imp., DP-Urea) große Unterschiede in ihrem Syntheseprotokoll aufweisen, mit allen Methoden ähnliche Ergebnisse erzielt wurden.

5.3.4. Einfluss der Katalysatorreduktion

Die Reduktion spielt eine wichtige Rolle bei der Präparation von Metallträgerkatalysatoren und kann einen sehr großen Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften des Katalysators ausüben. Dabei wird das Metall in die katalytisch aktive Oxidationsstufe Null in einer reduzierenden Umgebung überführt. Wichtige Faktoren bei der Reduktion sind der vorliegende Metallpräkursor, die verwendete Temperatur und die reduzierende Atmosphäre, die normalerweise Wasserstoff beinhaltet. Zum Beispiel kann der Metallpräkursor mit dem Trägermaterial starke Wechselwirkungen ausbilden, wodurch die benötigte Reduktionstemperatur sehr hoch sein kann. Eine hohe Reduktionstemperatur könnte wiederum zu einer Sinterung der Metallpartikel und damit zu größeren Metallpartikeln und einer geringeren Dispersion führen.^[26,36,118]

Wie die vorangegangene Katalysatorentwicklung verdeutlicht, können durch das Aufbringen von bestimmten Metallen (z.B. Ir, Pt, Ni, Co) auf einem in der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol aktiven Trägermaterial der Ethanol-Umsatz und die Butanol-Selektivität gesteigert werden. Da in der Literatur zurzeit keine Veröffentlichung existiert, die sich mit dem Einfluss der Reduktion auf die katalytischen Eigenschaften von Metallträger-katalysatoren beschäftigt, wurde im Folgenden die Reduktion von 10% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (KR-90) und $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (KR-90) näher untersucht.

10% Ni/Al₂O₃ (KR-90)

Um den Einfluss der Reduktionstemperatur auf das Katalysatorsystem 10% Ni/Al₂O₃ (KR-90) zu studieren, wurden 10% Ni/Al₂O₃ (KR-90) Katalysatoren mittels der IW-Methode (Präkursor: Ni(NO₃)₂·6H₂O) hergestellt und bei fünf verschiedenen Reduktionstemperaturen im Formiergasstrom (5% H₂ in N₂) reduziert. Die Katalysatoren wurden dann unter Standardbedingungen im Batch-Reaktor eingesetzt und der Ethanol-Umsatz nach 8 h sowie die Butanol-, Ethylacetat- und Diethylether-Selektivität bei U_{EtOH} = 10% verglichen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abb. 62 zusammengefasst. Zusätzlich zeigt die Abb. 95 im Anhang 11.1. die zeitlichen Umsatzverläufe aller durchgeführten Versuche mit Ni/Al₂O₃ (KR-90) Katalysatoren.

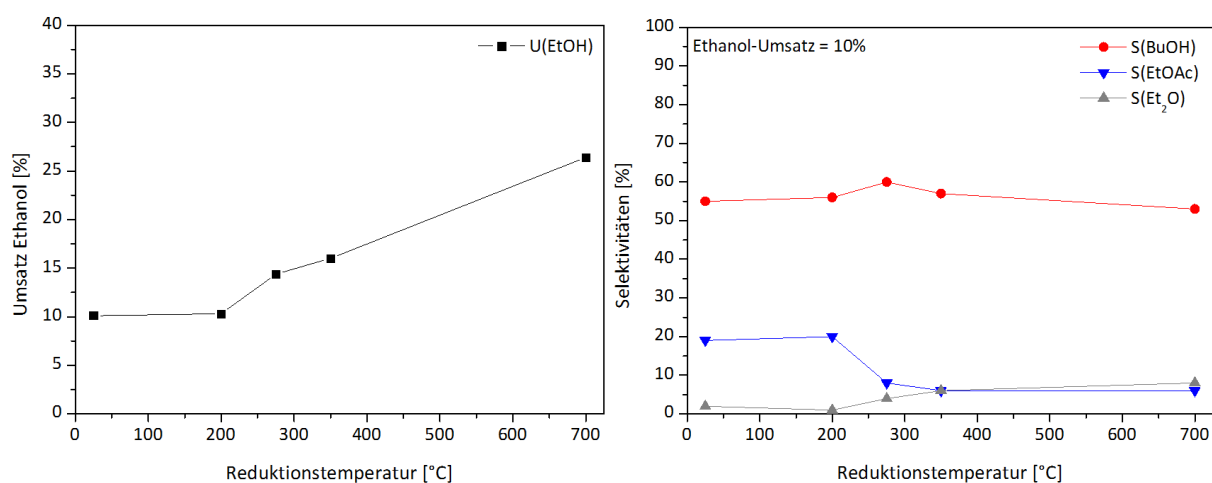


Abb. 62: Einfluss der Reduktionstemperatur für 10% Ni/Al₂O₃ Katalysatoren (Präkursor: Ni(NO₃)₂·6H₂O; KR-90) auf die Guerbet-Reaktion von Ethanol im Batch-Reaktor. **Links:** Ethanol-Umsatz; **Rechts:** Produktselektivitäten bei U_{EtOH} = 10%; Reaktionsbedingungen: Batch; 250 °C; 100 mL Ethanol; 200 U/min; 8 h; Reduktion: 7 h; Formiergas (5% H₂ in N₂); T_{Red.} = 25 °C entspricht dem Einsatz von 10% Ni/Al₂O₃ (KR-90) ohne eine vorangegangene Reduktion.

Mit zunehmender Reduktionstemperatur steigt in Abb. 62 (**links**) auch der Ethanol-Umsatz von 10% (25-200 °C) auf 26% bei T_{Red.} = 700 °C an. Die Butanol-, Ethylacetat und Diethylether-Selektivitäten bleiben dabei bis zu einer Reduktionstemperatur von 200 °C konstant bei S_{BuOH} = 55%, S_{EtOAc} = 20% und S_{Et₂O} = 1%. Eine Erhöhung der Temperatur auf 275 °C führt zunächst zu einer höheren Selektivität zu Butanol von 61% (Abb. 62, **rechts**), die aber bei einer weiteren Temperaturzunahme wieder abnimmt und für T_{Red.} = 700 °C bei 53% liegt. Dagegen sinkt die Ethylacetat-Selektivität mit steigender Reduktionstemperatur und beträgt für T_{Red.} = 700 °C nur noch 6%. Einen gegensätzlichen Verlauf weist die Diethylether-Selektivität auf, die sich erhöht und bei T_{Red.} = 700 °C einen Wert von 8% erreicht.

Somit kann auch ohne Reduktion des Nickelkatalysators im Vergleich zum reinen Trägermaterial (U_{EtOH} = 10,5%, S_{BuOH} = 24%, S_{Et₂O} = 53%) sowohl eine viel größere Butanol- (55%) als auch eine niedrigere Diethylether-Selektivität (1%) erzielt werden. Die Reduktion hat allerdings ab einer Reduktionstemperatur von T > 200 °C einen starken Einfluss auf den Ethanol-Umsatz.

Um mögliche Struktur-Wirkungsbeziehungen für das 10% Ni/Al₂O₃ (KR-90) Katalysatorsystem abzuleiten, wurde eine TPR-Messung mit einem 10% Ni/Al₂O₃ (KR-90) Katalysator durchgeführt (Abb. 63).

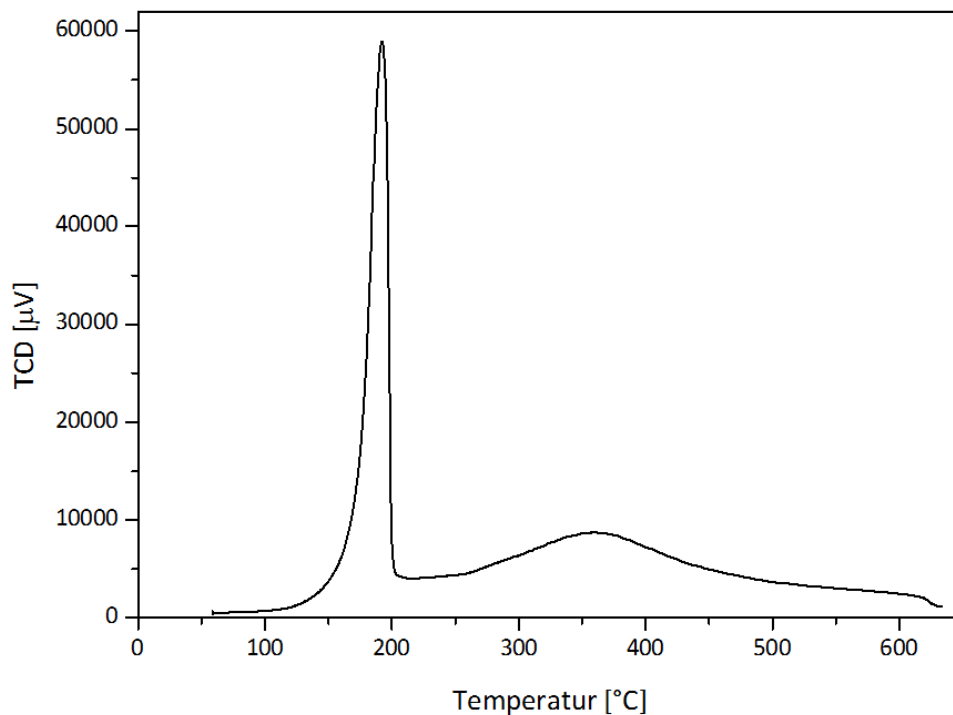


Abb. 63: TPR-Profil von 10% Ni/Al₂O₃ (KR-90).

Ein TPR-Reduktionsspektrum kann ein oder mehrere Maxima bei charakteristischen Temperaturen enthalten und jedes Maximum stellt einen unterschiedlichen Reduktionsprozess am Katalysator dar. Die Position der Maxima hängt von vielen verschiedenen Faktoren ab, wozu unter anderem die chemische Natur der vorliegenden Komponente zählt. Das TPR-Profil in Abb. 63 zeigt ein scharfes Maximum bei 190 °C und ein breites bei 360 °C. Der Peak bei $T = 190\text{ °C}$ wird in der Literatur der Reduktion von $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zu Ni_2O_3 und der bei $T = 360\text{ °C}$ der von Ni_2O_3 zu Ni zugeordnet.^[119] Mit Hilfe des TPR-Profils und der Ergebnisse von 10% Ni/Al₂O₃ (KR-90) in der Guerbet-Reaktion können folgende Hypothesen aufgestellt werden:

- Höhere Reduktionstemperaturen führen zu einem größeren Anteil an reduziertem Nickel auf der Katalysatoroberfläche und damit zu einem höheren Ethanol-Umsatz.
- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -Spezies auf der Katalysatoroberfläche begünstigen die Bildung von Ethylacetat und erhöhen damit die Ethylacetat-Selektivität. Eine zunehmende Reduktion dieser Spezies zu Ni_2O_3 verringert wiederum die Selektivität zu Ethylacetat.
- Reduziertes Nickel (Oxidationsstufe 0) ist nicht erforderlich für die Bildung von Butanol.

Co/Al₂O₃ (KR-90)

Durch die Variation der Metallbeladung ist es möglich die Produktselektivitäten von Co/Al₂O₃ (KR-90) Katalysatoren in der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu steuern. Für geringe Metallbeladungen wird Butanol und für hohe Ethylacetat als Hauptprodukt gebildet. Im Folgenden wurde der Einfluss der Reduktion auf die Produktselektivitäten mit 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) und 10% Co/Al₂O₃ (KR-90) Katalysatoren studiert. Beide Cobaltkatalysatoren wurden mittels der IW-Methode (Präkursor: Co(NO₃)₂·6H₂O) hergestellt und jeweils einmal unreduziert und reduziert ($T_{\text{Red.}} = 375\text{ °C}$) unter Standardbedingungen im Batch-Reaktor eingesetzt. Die in den Versuchen erreichten Ethanol-Umsätze werden miteinander nach 8 h Reaktionszeit in Abb. 64 und ihre Butanol-, Diethylether- und Ethylacetat-Selektivitäten bei einem Umsatz von 9% in Abb. 65 miteinander verglichen.

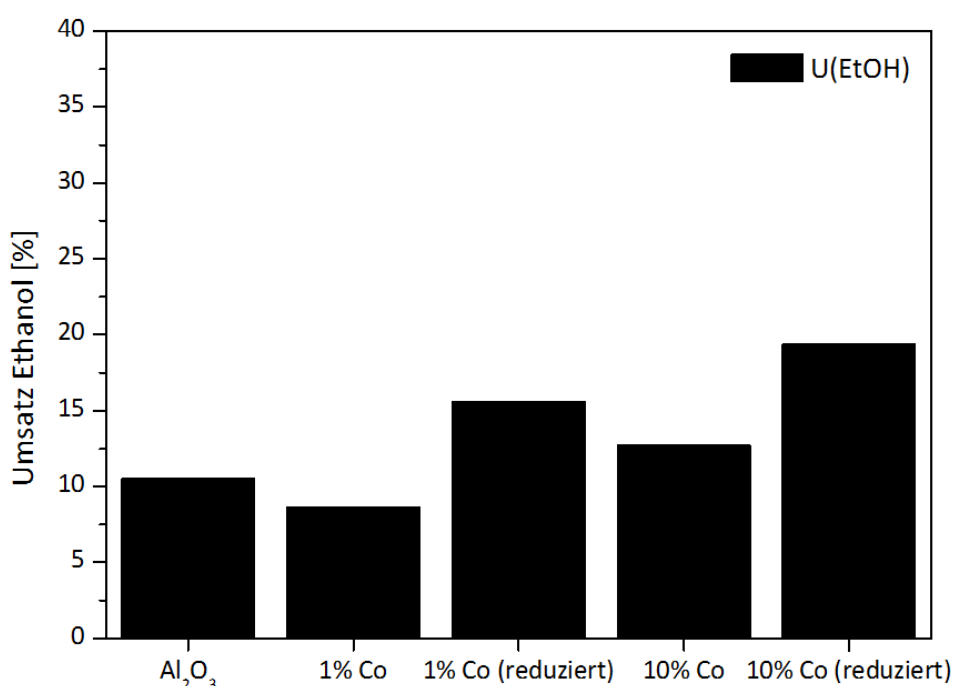


Abb. 64: Vergleich des Ethanol-Umsatzes von reduzierten und unreduzierten Co/Al₂O₃ (Co: 1%, 10%; Al₂O₃: KR-90) Katalysatoren mit dem des reinen Trägermaterials Al₂O₃ (KR-90) in der Guerbet-Reaktion von Ethanol im Batch-Reaktor. Reaktionsbedingungen: Batch; 250 °C; 100 mL Ethanol; 200 U/min; 8 h; Reduktion: 375°C; 7 h; Formiergas (5% H₂ in N₂).

Der Vergleich der Umsätze in Abb. 64 zeigt, dass eine zunehmende Metallbeladung sowohl für reduzierte als auch unreduzierte Cobaltkatalysatoren, bis auf 1% Co/Al₂O₃ (KR-90; unred.) zu höheren Umsätzen führt. Mit Umsätzen von 16% (1% Co) bzw. 19,5% (10% Co) liegen zudem die Umsätze für die reduzierten Katalysatoren deutlich über denen der Unreduzierten mit 9% (1% Co) bzw. 13% (10% Co).

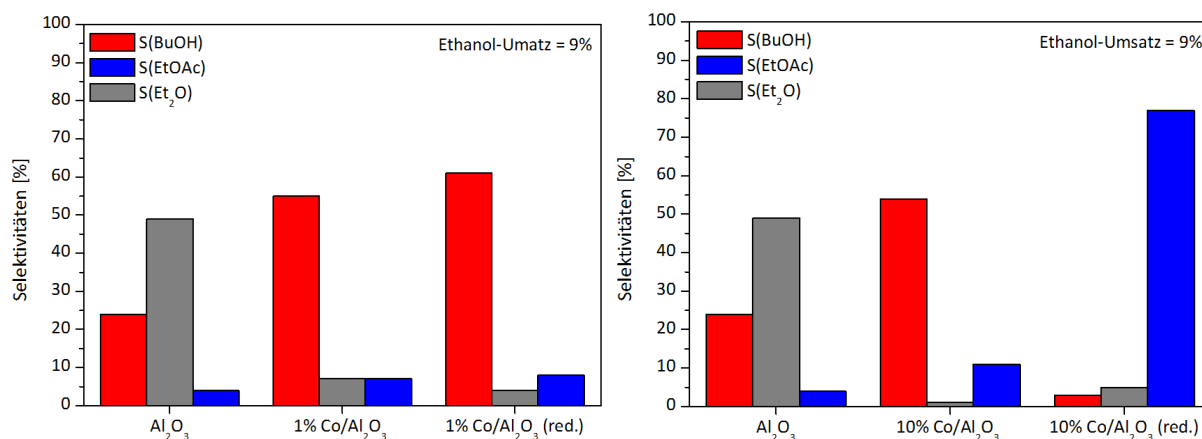


Abb. 65: Vergleich der Produktselektivitäten von reduzierten und unreduzierten Co/Al₂O₃ (Co: 1%, 10%; Al₂O₃: KR-90) Katalysatoren mit dem des reinen Trägermaterials Al₂O₃ (KR-90) in der Guerbet-Reaktion von Ethanol im Batch-Reaktor; **links:** 1% Co/Al₂O₃ (KR-90); **rechts:** 10% Co/Al₂O₃ (KR-90); Reaktionsbedingungen: Batch; 250 °C; 100 mL Ethanol; 200 U/min; 8 h; Reduktion: 375°C; 7 h; Formiergas (5% H₂ in N₂).

Für unreduziertes und reduziertes 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) wird im Gegensatz zum Trägermaterial Al₂O₃ (KR-90; S_{BuOH} = 24%; S_{Et₂O} = 49%) als Hauptprodukt Butanol mit einer Selektivität von 55% (unred.) bzw. 61% (red.) erhalten (Abb. 65, **links**). Für beide Cobalt-katalysatoren kann zudem nur ein geringfügiger Unterschied der Diethylether- und Ethylacetat-Selektivitäten beobachtet werden. Ähnliche Butanol- (54%), Diethylether- (1%) und Ethylacetat-Selektivitäten (11%) werden auch von unreduziertem 10% Co/Al₂O₃ (KR-90) erzielt (Abb. 65, **rechts**). Dagegen bildet das reduzierte 10% Co/Al₂O₃ (KR-90) als Hauptprodukt Ethylacetat mit einer Selektivität von 77% bei einer Butanol-Selektivität von 3%.

Somit werden die Produktselektivitäten des Al₂O₃-Trägermaterials schon durch das Aufbringen des Cobaltpräkursors deutlich verändert, indem statt Diethylether das Guerbet-Produkt Butanol als Hauptprodukt gebildet wird. Im Vergleich zu den unreduzierten Co-Katalysatoren werden mit Reduzierten höhere Ethanol-Umsätze erzielt, die zudem bei einer 10% Co-Beladung zur Bildung von Ethylacetat als Hauptprodukt führen.

Zusätzlich zu den katalytischen Versuchen wurden auch TPR-Messungen mit 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) und 10% Co/Al₂O₃ (KR-90) durchgeführt (Abb. 66).

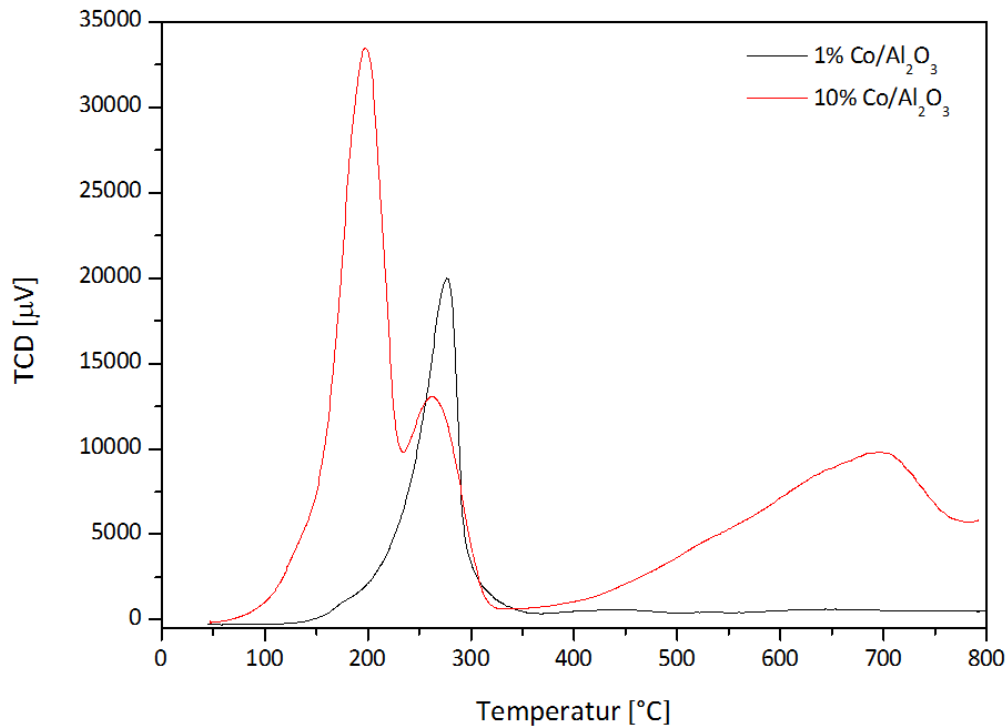


Abb. 66: Vergleich der TPR-Profile von 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) und 10% Co/Al₂O₃ (KR-90).

Die TPR-Profile beider Co-Katalysatoren in Abb. 66 unterscheiden sich deutlich in der Anzahl ihrer Reduktionspeaks. Für 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) wird ein Maximum bei 277 °C und für 10% Co/Al₂O₃ (KR-90) werden sogar drei Maxima bei 198 °C, 262 °C und 783 °C beobachtet. Der Peak bei 783 °C kann vermutlich der Reduktion von schwer reduzierbarem CoAl₂O₄ zugeordnet werden. Hingegen könnten die Reduktionspeaks bei 198 °C und 262 °C für 10% mit der Reduktion von Co₃O₄ zu Co (0) (Co₃O₄ → CoO → Co) zusammenhängen.^[120] Möglicherweise ist die hohe Ethylacetat-Selektivität für reduziertes 10% Co/Al₂O₃ (KR-90) eine Folge dieses zweistufigen Reduktionsprozesses.

5.3.5. Zusammenfassung

Aufgrund der sehr guten Ethanol-Umsätze, Butanol-Selektivitäten sowie der guten Langzeitstabilität wurden die Katalysatorsysteme 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) und 10% Ni/Al₂O₃ (KR-90) für die Katalysatoroptimierung ausgewählt. Diese Optimierung erfolgte durch eine Variation der Katalysatorpräparation und umfasste ausschließlich in der Literatur noch nicht beschriebene Versuche. Dabei wurde der Einfluss des Al₂O₃-Trägermaterials, des bei der IW-Methode eingesetzten Metallpräkursors, der Präparationsmethode zum Aufbringen des Metalls und der Katalysatorreduktion für die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol systematisch untersucht. Das Ziel war es, mögliche Einflussgrößen auf die Guerbet-Reaktion zu finden und sowohl den Ethanol-Umsatz als auch die Butanol-Selektivität zu steigern.

Die neuen Ergebnisse der Versuche zum Einfluss des Al₂O₃-Trägermaterials im Katalysatorsystem 10% Ni/Al₂O₃ und der Präparation des Metallträgerkatalysators für 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) können wie folgt zusammengefasst werden:

- Je nach eingesetztem Al₂O₃ werden für 10% Ni/Al₂O₃ unterschiedliche Ethanol-Umsätze erzielt, die vermutlich mit der für die Guerbet-Reaktion zur Verfügung stehenden spezifischen Oberfläche korrelieren.
- Obwohl sich die verschiedenen eingesetzten Al₂O₃ bezüglich ihrer Modifikation und texturalen Eigenschaften erheblich unterscheiden, hatte die Variation des Trägermaterials nur unwesentliche Auswirkungen auf die Produktselektivitäten.
- Die Präparation von 1% Co/Al₂O₃ (KR-90; Präkursor: Co(NO₃)₂·6H₂O) mit der IW-, Nassimprägnierung oder DP-Urea Methode resultiert, trotz großer Unterschiede ihrer Syntheseprotokolle, in ähnlichen Ergebnissen.

Zur Untersuchung des Einflusses des in der IW-Methode verwendeten Metallpräkursors auf die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol wurden für 10% Ni/Al₂O₃ (KR-90) die Salze NiCl₂·6H₂O, NiSO₄·6H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O und Ni(CH₃COO⁻)₂·4H₂O ausgewählt. Hingegen fiel die Wahl für 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) auf CoCl₂·6H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O und Co(CH₃COO⁻)₂·4H₂O. Es wurde nur der Metallpräkursor, bei gleichbleibenden Präparationsschritten, variiert. Nachstehend wird eine Übersicht der erzielten Ergebnisse gegeben:

- Die Variation des Metallpräkursors beeinflusst sowohl den Ethanol-Umsatz als auch die Produktselektivitäten.
- Mit Ni(CH₃COO⁻)₂·4H₂O und Co(CH₃COO⁻)₂·4H₂O werden für das jeweilige Katalysatorsystem die höchsten Ethanol-Umsätze erreicht.
- Im Gegensatz zu den anderen Nickelsalzen unterscheiden sich die Ergebnisse für NiSO₄·6H₂O nur geringfügig von denen des reinen Trägermaterials Al₂O₃ (KR-90).
- Mit CoCl₂ werden im Vergleich zu den anderen Cobaltsalzen um 14-18% geringere Butanol-Selektivitäten erzielt. Möglicherweise kann dies auf den sauren Chlorid-Liganden zurückgeführt werden.
- Die Verwendung von Ethanol anstatt H₂O als Lösungsmittel bei der IW-Methode hat kaum Auswirkungen auf die Ergebnisse in der Guerbet-Reaktion.

Um den Einfluss der Reduktion zu studieren, wurden zum einen bei unterschiedlichen Temperaturen reduzierte 10% Ni/Al₂O₃ (KR-90) und zum anderen unreduzierte sowie reduzierte 1% bzw. 10% Co/Al₂O₃ (KR-90) in der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol im Batch-Reaktor eingesetzt. Zusätzlich wurden 1% Co/Al₂O₃ (KR-90), 10% Co/Al₂O₃ (KR-90) und 10% Ni/Al₂O₃ (KR-90) mittels TPR charakterisiert. Die Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden:

- Höhere Reduktionstemperaturen führen zu einem größeren Anteil an reduziertem Nickel auf der Katalysatoroberfläche von 10% Ni/Al₂O₃ (KR-90) und damit zu einem höheren Ethanol-Umsatz.
- Die Reduktion von 10% Ni/Al₂O₃ (KR-90) hat ab einer Reduktionstemperatur von $T > 200\text{ °C}$ einen starken Einfluss auf den Ethanol-Umsatz.
- Reduziertes Nickel (Oxidationsstufe 0) ist nicht erforderlich für die Bildung von Butanol.
- Schon durch das Aufbringen des Metallpräkursors verändern sich die Produktselektivitäten des Trägermaterials deutlich, indem statt Diethylether das Guerbet-Produkt Butanol als Hauptprodukt gebildet wird.
- Im Vergleich zu den unreduzierten Co-Katalysatoren werden mit Reduzierten höhere Ethanol-Umsätze erzielt, die zudem bei einer 10% Co-Beladung zur Bildung von Ethylacetat als Hauptprodukt führen.

6. Ergebnisse und Diskussion: Reaktionsführung

Neben der Entwicklung eines geeigneten Katalysators nimmt die Reaktionsführung eine zentrale Rolle in der Prozessentwicklung ein. Sie befasst sich unter anderem mit dem Einfluss und der Optimierung der Reaktionsbedingungen und der Reaktionsführung. Im Allgemeinen laufen diese reaktionstechnischen Optimierungen für einfache Reaktionen, wie z.B. der Ammoniaksynthese, auf die Maximierung des Umsatzes hinaus. Dagegen steht bei komplexen chemischen Reaktionen, wozu auch die Guerbet-Reaktion zählt, zusätzlich die Optimierung der Selektivität im Vordergrund.^[25] Wie schon die vorangegangenen katalytischen Versuche zeigten, kann die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol sowohl diskontinuierlich (Batch-Reaktor) als auch kontinuierlich (Konti-Reaktor) durchgeführt werden. Dabei zeichneten sich Metallträgerkatalysatoren im Vergleich zu Katalysatoren ohne Metallzusatz durch höhere Aktivitäten sowie Butanol-Selektivitäten in der Guerbet-Reaktion aus. Für die Entwicklung eines katalytischen Prozesses ist auch die Kenntnis über den Einfluss wichtiger Prozessparameter, wie z.B. der Reaktionstemperatur, auf die zu betrachtende Reaktion von grundlegender Bedeutung. Daher wurden im Folgenden verschiedene Parameter sowohl im Batch- (Temperatur, Rührgeschwindigkeit, Ethanolvolumen, Katalysatormenge) als auch im Konti-Reaktor (Temperatur, Druck, Verweilzeit) variiert (Abb. 67). Zusätzlich wurden in weiteren Versuchsreihen der Einfluss von H_2O sowie H_2 auf die Guerbet-Reaktion von Ethanol im Batch-Reaktor und die Rückführung von einzelnen Produkten sowie Produktmischungen im Konti-Reaktor studiert. Um die Vergleichbarkeit der Untersuchungen untereinander zu gewährleisten, wurden alle Versuche im Batch- mit 1% $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (KR-90) und alle im Konti-Reaktor mit 10% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (KR-90) durchgeführt.

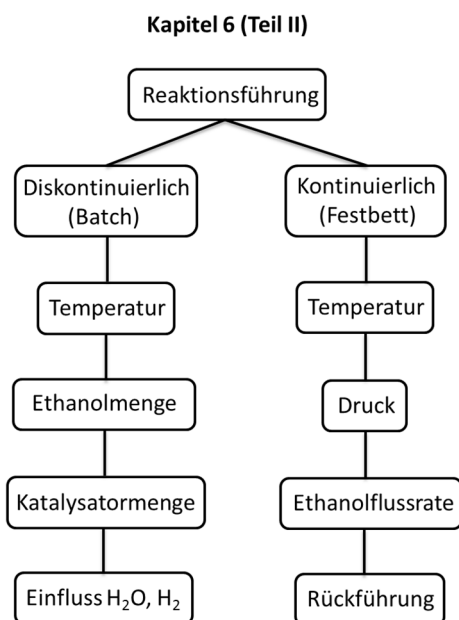


Abb. 67: Vorgehensweise bei den Untersuchungen zur Reaktionsführung.

6.1. Batch-Reaktor

6.1.1. Einfluss der Reaktionstemperatur

Um den Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol zu untersuchen, wurde die Reaktion bei fünf verschiedenen Temperaturen (230, 240, 250, 260, 270 °C) unter Standardbedingungen im Batch-Reaktor mit 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) durchgeführt. Die erreichten Ethanol-Umsätze nach 8 h Reaktionszeit sowie die Butanol-, Acetaldehyd- und Guerbet-Selektivitäten bei einem Umsatz von 12% werden in Abb. 68 miteinander verglichen. Zusätzlich zeigt die Abb. 96 (Anhang 11.1.) die zeitlichen Umsatzverläufe aller durchgeführten Versuche.

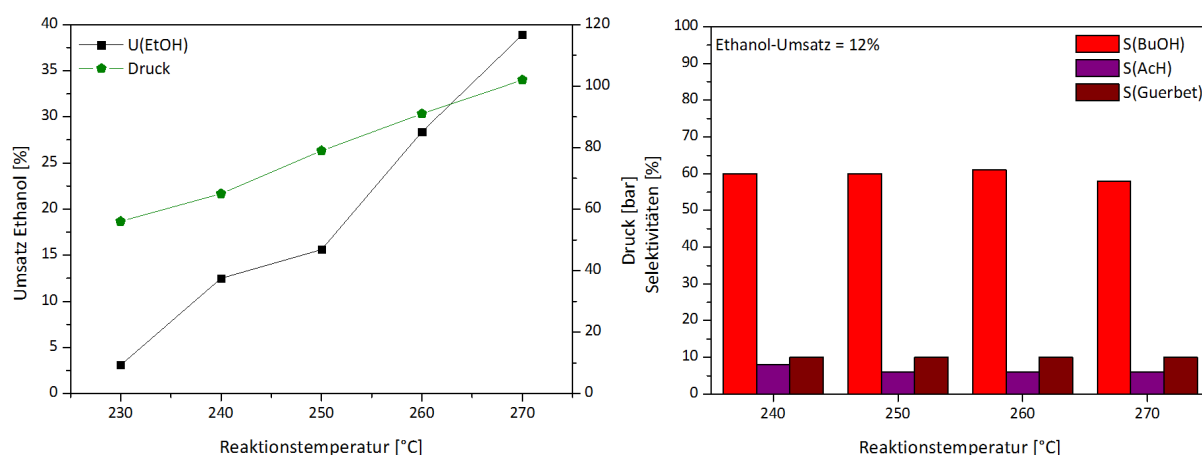


Abb. 68: Untersuchung des Einflusses der Reaktionstemperatur mit 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) auf die Guerbet-Reaktion von Ethanol im Batch-Reaktor; **links:** Ethanol-Umsatz und Druck in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur; **rechts:** Butanol-, Acetaldehyd- und Guerbet-Selektivität bei $U_{\text{EtOH}} = 12\%$; **Reaktionsbedingungen:** Batch; 100 mL Ethanol; 200 U/min; 1,65 g Katalysator; 8 h; **Reduktion:** 375 °C; 7 h; Formiergas (5% H₂ in N₂).

Mit zunehmender Reaktionstemperatur in Abb. 68 (**links**) steigt sowohl der Ethanol-Umsatz als auch der Druck stark an. So wird ein Umsatz von 3% und ein Druck von 56 bar bei 230 °C erreicht, die sich bei 270 °C auf 39% bzw. 102 bar erhöhen. Dagegen unterscheiden sich die Butanol- (ca. 60%), Acetaldehyd- (ca. 7%) und Guerbet-Selektivitäten (ca. 10%) im betrachteten Temperaturbereich von 240-270 °C bei gleichem Umsatz nur geringfügig (Abb. 68, **rechts**).

Tab. 34 fasst die erzielten Ergebnisse nach einer Reaktionszeit von 8 h im Batch-Reaktor zusammen. Dabei wird noch einmal die Temperaturabhängigkeit des Ethanol-Umsatzes offensichtlich, der sich durch eine Temperaturerhöhung von 230 °C auf 270 °C mehr als verzehnfacht. Trotz dieser großen Zunahme des Umsatzes liegen, bis auf $T = 230$ °C, die Summen der Selektivitäten aller Guerbet-Alkohole ($S_{\text{BuOH}} + S_{\text{Guerbet}}$) mit 70-75% in einem ähnlichen Bereich.

Tab. 34: Temperaturabhängigkeit der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol mit 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) unter Standardbedingungen im Batch-Reaktor (Reaktionszeit: 8 h).

Temperatur [°C]	U(EtOH,%)	S(BuOH,%)	S(Guerbet,%)	Σ S(BuOH+Guerbet)
230	3,0	48	2	50
240	12,5	60	10	70
250	15,5	62	12	74
260	28,5	61	14	75
270	39,0	56	17	73

6.1.2. Einfluss der Ethanolmenge

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluss der eingesetzten Ethanolmenge und damit auch des Druckes im Batch-Reaktor untersucht. Dafür wurden vier Versuche mit verschiedenen Ethanolvolumina (30-150 mL) und 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) unter Standardbedingungen im Batch-Reaktor durchgeführt. Aufgrund der verschiedenen eingesetzten Ethanolmengen wird der absolute Ethanol-Umsatz in mL angegeben. Die Abb. 69 fasst die Ethanol-Umsätze nach 8 h Reaktionszeit sowie den Druck, die Butanol- sowie Diethylether-Selektivitäten bei einem Umsatz von 7,5 mL zusammen.

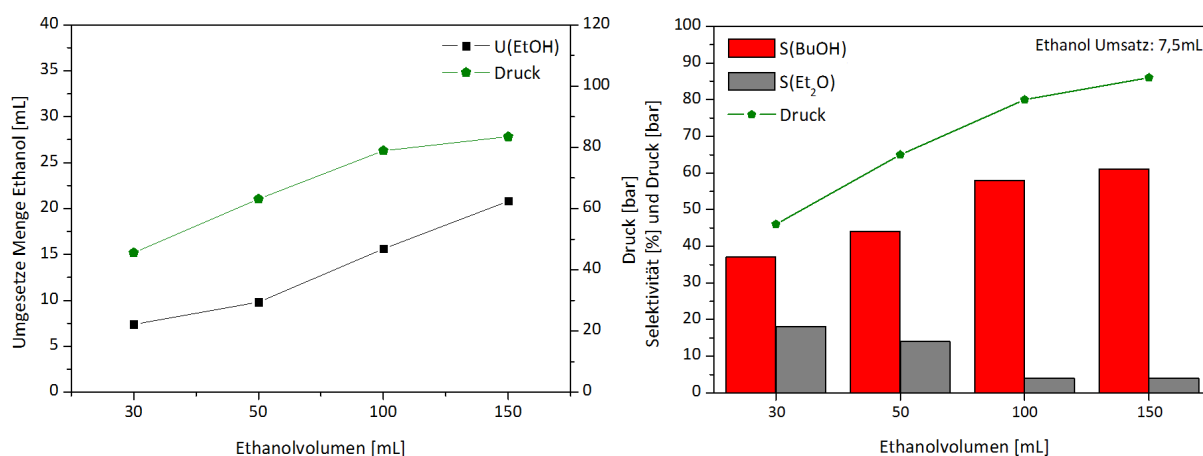


Abb. 69: Untersuchung des Einflusses der eingesetzten Ethanolmenge mit 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) auf die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol im Batch-Reaktor; **links:** Ethanol-Umsatz und Druck in Abhängigkeit des Ethanolvolumens; **rechts:** Druck, Butanol- und Diethylether-Selektivität bei U_{EtOH} = 7,5 mL; **Reaktionsbedingungen:** Batch; 250 °C; 200 U/min; 1,65 g Katalysator; 8 h; **Reduktion:** 375 °C; 7 h; Formiergas (5% H₂ in N₂).

Mit einer zunehmenden Menge an eingesetztem Ethanol von 30 mL auf 150 mL in Abb. 69 (**links**) erhöht sich sowohl die umgesetzte Menge an Ethanol von 7,4 mL auf 20,8 mL als auch der Druck von 46 bar auf 86 bar. Der Vergleich der Butanol- und Diethylether-Selektivität in Abhängigkeit des Druckes verdeutlicht die Konzentrationsabhängigkeit der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol (Abb. 69, **rechts**). Niedrige Drücke begünstigen die Bildung von Diethylether und hohe Drücke die von Butanol. So sinkt die Diethylether-Selektivität von 18%

bei einem Druck von 46 bar ($V = 30$ mL) auf 4% bei 86 bar ($V = 150$ mL). Dafür erhöht sich gleichzeitig die Butanol-Selektivität von 37% auf 61%.

Eine mögliche Erklärung für die Steigerung des Ethanol-Umsatzes und der Butanol-Selektivität mit zunehmendem Druck könnte eine höhere Dichte des Reaktionsgemisches sein. Dadurch würde sich die Konzentration von Ethanol an der Katalysatoroberfläche vergrößern, was zum einen die Umsetzung von Ethanol und zum anderen die Reaktion zu Butanol begünstigt.

6.1.3. Einfluss der Katalysatormenge

Um den Einfluss der Katalysatormenge auf die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol zu studieren, wurde das reine Trägermaterial Al_2O_3 (KR-90) und der Metallträgerkatalysator 1% $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (KR-90) mit jeweils drei unterschiedlichen Katalysatormengen (0,8 g; 1,65 g; 3,3 g) unter Standardbedingungen im Batch-Reaktor eingesetzt. Die Ergebnisse werden in Abb. 70 bezüglich ihres Ethanol-Umsatzes, der Butanol- sowie Diethylether-Selektivität verglichen.

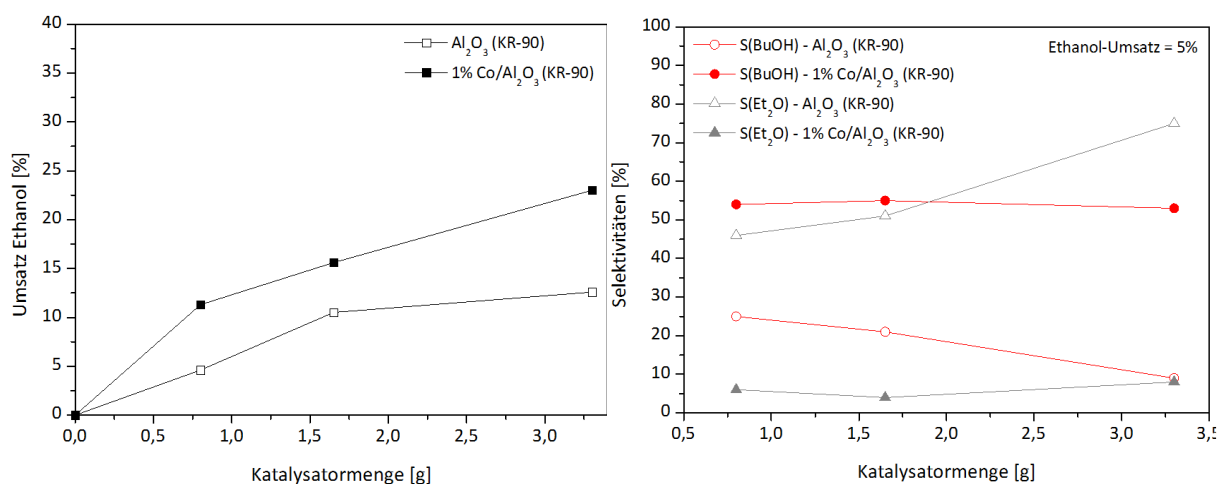


Abb. 70: Untersuchung des Einflusses der eingesetzten Katalysatormenge von Al_2O_3 (KR-90) und 1% $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (KR-90) auf die Guerbet-Reaktion von Ethanol im Batch-Reaktor; **links:** Ethanol-Umsatz in Abhängigkeit der Katalysatormenge; **rechts:** Butanol- und Diethylether-Selektivität bei $U_{\text{EtOH}} = 5\%$; **Reaktionsbedingungen:** Batch; 250 °C; 200 U/min; 100 mL Ethanol; 8 h; **Reduktion:** 375 °C; 7 h; Formiergas (5% H_2 in N_2).

Mit zunehmender eingesetzter Katalysatormenge steigt in Abb. 70 (**links**) der Umsatz sowohl für das Trägermaterial KR-90 als auch für den Cobaltträgerkatalysator. So wird bei einer verwendeten Menge von 3,3 g ein Umsatz von 13% für KR-90 und von 23% für 1% $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (KR-90) erreicht. Der Vergleich der Produktselektivitäten zeigt, dass sich für die Metallträgerkatalysatoren die Butanol- (53-55%) und Diethylether-Selektivitäten (4-8%) nur geringfügig unterscheiden (Abb. 70; **rechts**). Hingegen kann für KR-90 eine Erhöhung der Selektivität zu Diethylether von 46% ($m = 0,8$ g) auf 75% ($m = 3,3$ g) beobachtet werden, die mit einer gleichzeitigen Verringerung der Butanol-Selektivität von 25% auf 9% verbunden ist.

Möglicherweise läuft die Bildung von Diethylether aus Ethanol an Al_2O_3 (KR-90) schneller ab als die von Acetaldehyd, wodurch eine steigende Diethylether-Selektivität mit zunehmender

Katalysatormenge die Folge ist. Der nicht vorhandene Ethanol-Umsatz bei $m = 0$ g beweist zudem, dass es sich bei der Guerbet-Reaktion um eine katalytische Reaktion handelt.

6.1.4. Einfluss von H_2O

Für jedes Mol Butanol wird in der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol gleichzeitig ein Mol H_2O gebildet. Da dieses im Batch-Reaktor im Gegensatz zum kontinuierlichen Festbett-Reaktor nicht kontinuierlich entfernt werden kann, wurde im Folgenden der Einfluss von H_2O auf die Reaktion untersucht. Dafür wurden Versuche mit wasserfreiem Ethanol (99,99 vol%) und wasserhaltigem Ethanol (96 vol%) mit 1% Co/Al_2O_3 (KR-90) unter Standardbedingungen im Batch-Reaktor durchgeführt. Die Ergebnisse der beiden Versuche sind in Abb. 71 dargestellt.

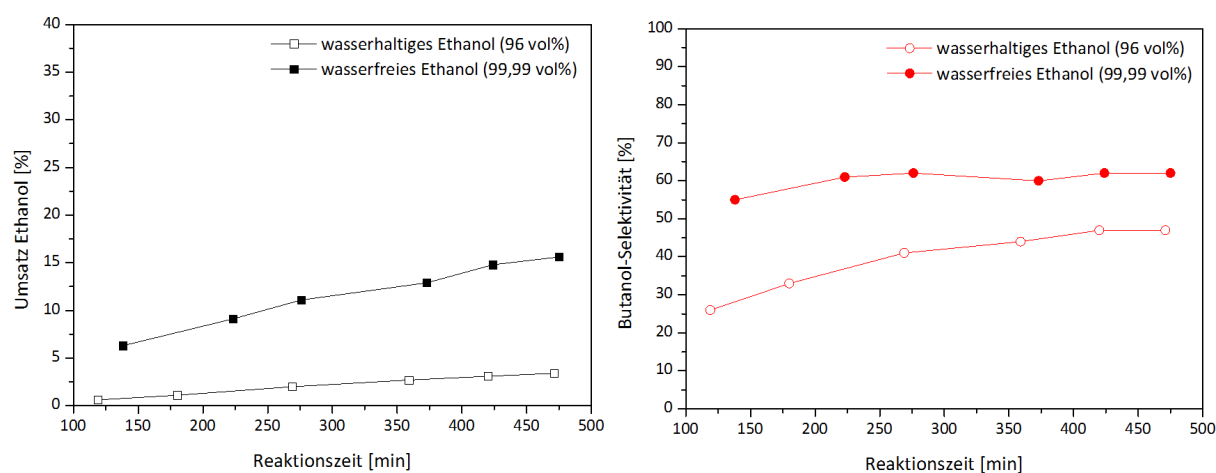


Abb. 71: Untersuchung des Einflusses von H_2O mit 1% Co/Al_2O_3 (KR-90) auf die Guerbet-Reaktion von Ethanol im Batch-Reaktor. **links:** Zeitlicher Verlauf des Ethanol-Umsatzes; **rechts:** Zeitlicher Verlauf der Butanol-Selektivität; **Reaktionsbedingungen:** Batch; 250 °C; 200 U/min; 100 mL Edukt; 1,65 g Katalysator; 8 h; **Reduktion:** 375 °C; 7 h; Formiergas (5% H_2 in N_2).

Wie Abb. 71 zeigt, verringern sich der Ethanol-Umsatz und die Butanol-Selektivität durch den Einsatz von wasserhaltigem Ethanol deutlich. Wird mit wasserfreiem Ethanol nach 8 h Reaktionszeit noch ein Umsatz von 16% erreicht, beträgt dieser für wasserhaltiges nur noch 3%. Über den gesamten Reaktionszeitraum liegt auch die Butanol-Selektivität mit 26-47% konstant niedriger als im Vergleich zu wasserfreiem Ethanol mit 55-62%.

Prinzipiell kann H_2O die katalytische Umsetzung des Ethanols auf drei verschiedene Arten beeinflussen:

- Steam-Reforming von Ethanol.^[121]
- Unter Annahme einer Gleichgewichtsreaktion: Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Seite des Eduktes.^[60]
- Desaktivierung des Katalysators.^[82,109]

Das Steam-Reforming spielt vermutlich aufgrund des Druckes von 72 bar (Referenz: Guerbet-Reaktion unter Standardbedingungen ohne Katalysator; $p = 70$ bar) und der damit verbundenen Bildung geringer Mengen gasförmiger Produkte nur eine untergeordnete Rolle. Hingegen wäre eine Gleichgewichtslimitierung oder eine Desaktivierung des Katalysators durch H_2O wahrscheinlicher, denn beide Fälle würden eine Abnahme des Ethanol-Umsatzes und der Butanol-Selektivität erklären. Das H_2O könnte dabei als desaktivierend wirken, indem es Adsorptionszentren für Ethanol blockiert und zusätzlich durch die Hydroxylierung der Al_2O_3 -Oberfläche die für die Butanolbildung wichtigen Säure-Base-Eigenschaften verändert.^[12,82,109]

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass H_2O , wie in der Literatur beschrieben, einen nachteiligen Einfluss auf die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol hat und sowohl den Ethanol-Umsatz als auch die Butanol-Selektivität verringert.^[60,71,84,122]

6.1.5. Einfluss von H_2

Bei der katalytischen Umsetzung von Ethanol kann durch eine Reihe verschiedener Reaktionen H_2 entstehen, von denen die drei wichtigsten in Abb. 72 dargestellt sind. Unter anderem kann es durch Dehydrierung von Ethanol zu Acetaldehyd (**1**), in der Oxidation von Ethanol zu Ethylacetat (**2**) oder bei der Zersetzung von Ethanol zu CH_4 und CO (**3**) gebildet werden. Wasserstoff spielt besonders in einem mehrstufigen Mechanismus der Guerbet-Reaktion eine entscheidende Rolle, da es zum einen als Produkt aus der Dehydrierung von Ethanol (**1**) hervorgeht und zum anderen als Reduktionsmittel der Intermediate Crotonaldehyd, Butanal und Crotylalkohol fungiert (vgl. Abb. 72).^[12,121]

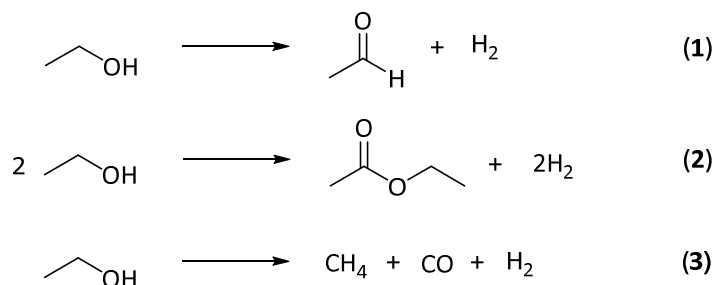


Abb. 72: Mögliche Reaktionen für die Bildung von H_2 aus Ethanol.^[121]

Um den Einfluss von H_2 auf die Guerbet-Reaktion von Ethanol unter Standardbedingungen im Batch-Reaktor ($V_{\text{EtOH}} = 50$ mL) zu untersuchen, wurden Versuche mit 1% $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (KR-90) bei 0 bar, 10 bar und 30 bar H_2 -Anfangsdruck durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen fasst die Abb. 73 zusammen.

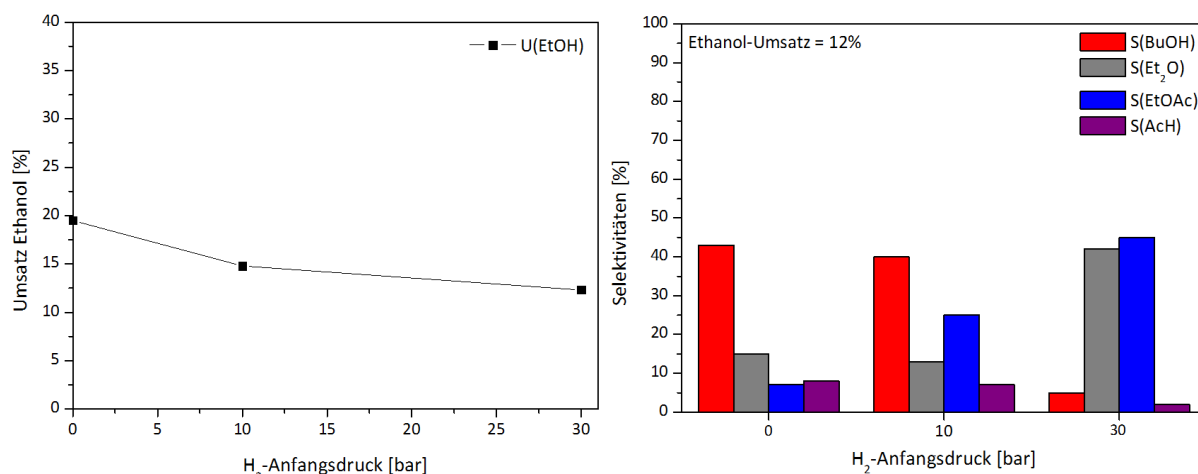


Abb. 73: Untersuchung des Einflusses von H₂ mit 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) auf die Guerbet-Reaktion von Ethanol im Batch-Reaktor. **links:** Ethanol-Umsatz in Abhängigkeit des H₂-Anfangsdruckes; **rechts:** Produktselektivitäten bei U_{EtOH}=12%; **Reaktionsbedingungen:** Batch; 250 °C; 200 U/min; 50 mL Ethanol; 1,65 g Katalysator; 8 h; **Reduktion:** 375 °C; 7 h; Formiergas (5% H₂ in N₂).

Wie Abb. 73 (**links**) zeigt, sinkt mit zunehmendem H₂-Anfangsdruck der Umsatz von 19,5% auf 12% ab. Dagegen steigt die Ethylacetat-Selektivität bei einem Umsatz von 12% gleichzeitig von 7% auf 45% an (Abb. 73, **rechts**). Eine Erhöhung des H₂-Anfangsdruckes von 0 bar auf 10 bar verändert zunächst die Butanol- (40-43%), Diethylether- (13-15%) und die Acetaldehyd-Selektivität (7-8%) nur geringfügig. Erst bei einem Druck von 30 bar H₂ wird eine deutlich niedrigere Butanol- und Acetaldehyd-Selektivität von 5% bzw. 2% sowie eine viel größere Diethylether-Selektivität von 42% erzielt.

Die Abnahme des Ethanol-Umsatzes mit zunehmendem H₂-Anfangsdruck könnte vermutlich mit einer Gleichgewichtslimitierung bei der Dehydrierung von Ethanol zu Acetaldehyd zusammenhängen.^[60,108] Dadurch würde auch die Verringerung der Butanol- und Acetaldehyd-Selektivität bei der Steigerung des Druckes von 10 bar auf 30 bar erklärt werden. Gleichzeitig wäre die mit der Dehydrierung konkurrierende Dehydratisierung zu Diethylether begünstigt. Die Erhöhung der Ethylacetat-Selektivität durch Zugabe von H₂ bei der katalytischen Umsetzung von Ethanol wurde auch von Santacesaria et al. beschrieben, die aus ihren Ergebnissen eine von der Acetaldehydkonzentration unabhängige Ethylacetatbildung folgerten.^[123]

6.2. Konti-Reaktor

6.2.1. Einfluss der Reaktionstemperatur

Um den Einfluss der Reaktionstemperatur im kontinuierlichen Festbett-Reaktor auf die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol zu untersuchen, wurde mit 10% Ni/Al₂O₃ (KR-90) unter Standardbedingungen die Temperatur im Bereich von 200-300 °C variiert. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abb. 74 dargestellt.

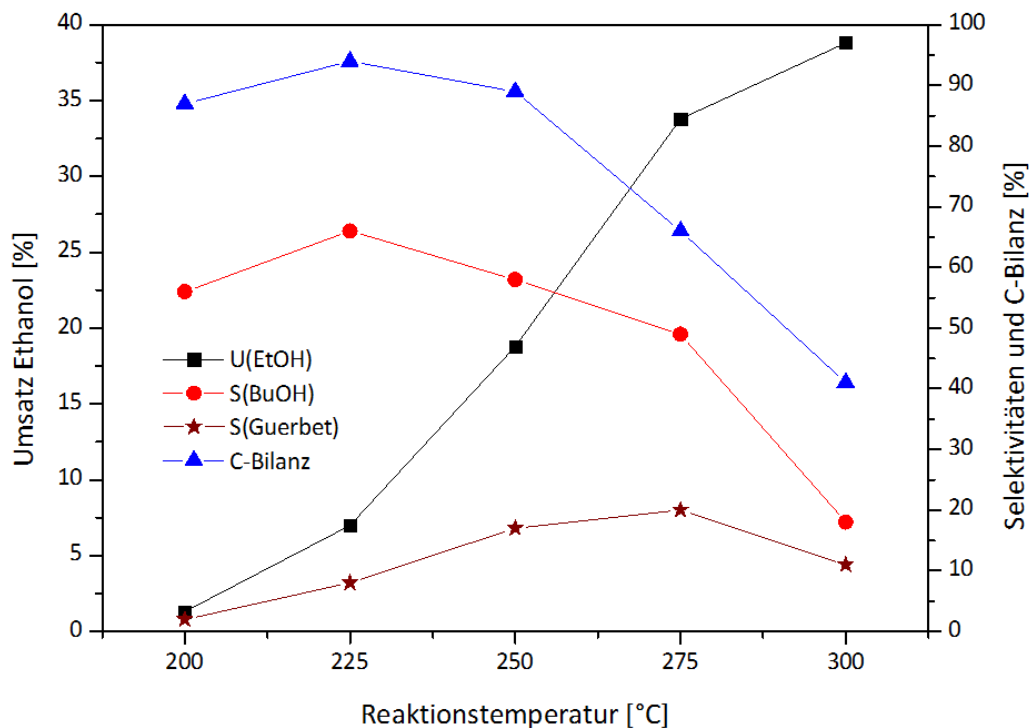


Abb. 74: Untersuchung des Einflusses der Reaktionstemperatur auf den Ethanol-Umsatz und die Produktselektivitäten mit 10% Ni/Al₂O₃ (KR-90) auf die Guerbet-Reaktion von Ethanol im kontinuierlichen Festbett-Reaktor. Reaktionsbedingungen: Konti; 70 bar; 0,25 mL/min Ethanol-Flussrate; 3,5 g Katalysator; steady-state; Reduktion: 500°C; 8 h; Formiergas (5% H₂ in N₂).

Wie Abb. 74 zu entnehmen ist, steigt mit zunehmender Reaktionstemperatur der Ethanol-Umsatz von 1% (200 °C) auf 39% (300 °C) an. Diese Zunahme des Umsatzes wird mit einer Verringerung der C-Bilanz von 87% auf 41% begleitet. Sowohl die Selektivität zu Butanol als auch die zu den höheren Guerbet-Alkoholen erreicht im betrachteten Temperaturbereich ein Maximum. Für Butanol liegt dieses mit 66% bei T = 225 °C, hingegen für die C₆-Guerbet-Alkohole mit 17% bei T = 275 °C.

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass für signifikante Umsätze in der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol Reaktionstemperaturen von T ≥ 200 °C benötigt werden. Zu hohe Temperaturen von T > 275 °C wirkten sich aber, aufgrund der Bildung einer Vielzahl von unerwünschten Nebenprodukten, nachteilig auf die Selektivitäten der Guerbet-Alkohole aus. So wurde bei 300 °C nur noch eine Butanol-Selektivität von 18% und eine Guerbet-Selektivität von 8% erreicht. Bei hohen Reaktionstemperaturen (T > 250 °C) wurden zusätzlich vermehrt gasförmige Produkte gebildet, die sich negativ auf die hier dargestellte Kohlenstoffbilanz

auswirkten. Durch die Variation der Reaktionstemperatur ist es möglich, bei einer nahezu gleichen Summe der Butanol- und Guerbet-Selektivitäten von 75%, das Verhältnis Butanol- zur Guerbet-Selektivität zu steuern. So wurde bei einer Temperatur von 225 °C ein Verhältnis von 8:1 erzielt, dass sich bei einer Reaktionstemperatur von 250 °C auf 3,5:1 verringerte.

6.2.2. Einfluss des Druckes

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluss des Druckes im Konti-Reaktor untersucht. Dafür wurde unter Standardbedingungen 10% Ni/Al₂O₃ (KR-90) eingesetzt und der Druck im Bereich von 10-85 bar variiert. Die Ergebnisse der durchgeführten Versuche fasst Abb. 75 zusammen.

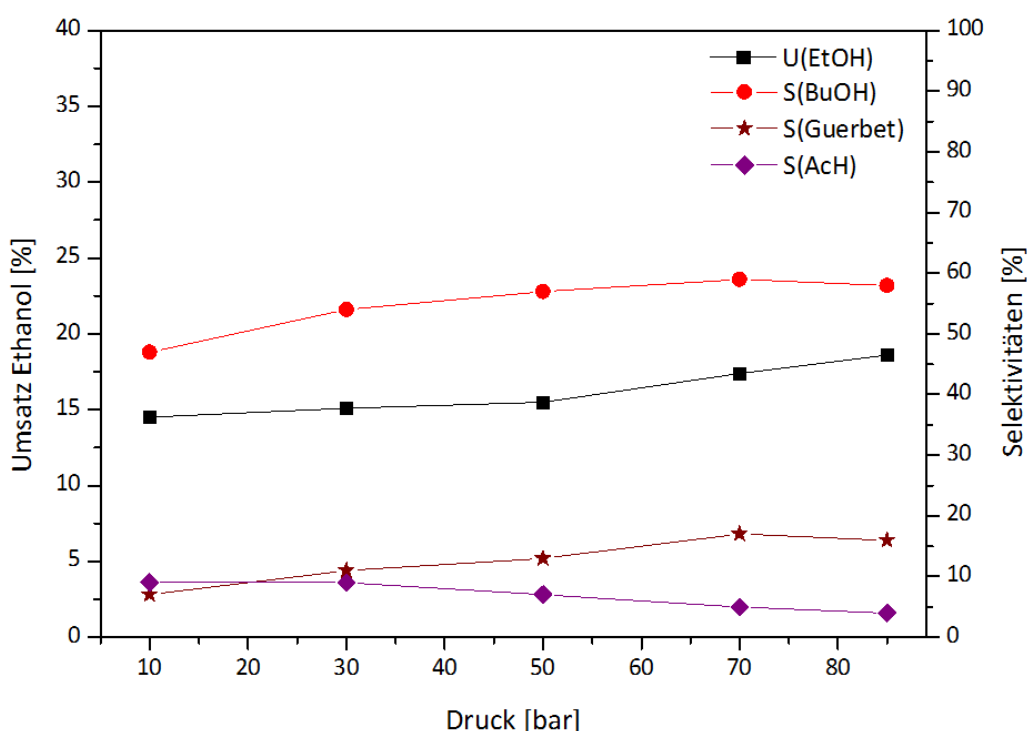


Abb. 75: Untersuchung des Einflusses des Druckes auf den Ethanol-Umsatz und die Produktselektivitäten mit 10% Ni/Al₂O₃ (KR-90) auf die Guerbet-Reaktion von Ethanol im kontinuierlichen Festbett-Reaktor. Reaktionsbedingungen: Konti; 250 °C; 0,25 mL/min Ethanol-Flussrate; 3,5 g Katalysator; steady-state; Reduktion: 500°C; 8 h; Formiergas (5% H₂ in N₂).

Die katalytischen Versuche mit 10% Ni/Al₂O₃ (KR-90) in Abb. 75 verdeutlichen, dass mit zunehmendem Druck von 10 bar auf 85 bar sowohl der Umsatz von 14% auf 19%, die Butanol-Selektivität von 47% auf 58% als auch die Guerbet-Selektivität von 7% auf 16% steigt. Dagegen sinkt die Acetaldehyd-Selektivität von 9% auf 4% ab.

Somit zeigen die Ergebnisse einen erwarteten Verlauf und korrelieren mit denen in 6.1.2. im Batch-Reaktor. Eine mögliche Erklärung für die Ergebnisse könnte eine höhere Konzentration von Acetaldehyd an der Katalysatoroberfläche sein, wodurch eine Kondensation zweier

Acetaldehyd-Moleküle begünstigt wird und damit die Bildung von Butanol sowie von höheren Guerbet-Alkoholen.

6.2.3. Einfluss der Verweilzeit

Bei der kontinuierlichen Reaktionsführung im Festbett-Reaktor bestimmt die Ethanolflussrate die Verweilzeit der Reaktanden im Reaktor und somit an der Katalysatoroberfläche. Um den Einfluss der Verweilzeit auf die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol zu studieren, wurde 10% Ni/Al₂O₃ (KR-90) unter Standardbedingungen im Konti-Reaktor eingesetzt und die Flussrate des Ethanols (0,1-1,0 mL/min) variiert. Die Ergebnisse der Versuche sind in Abb. 76 zusammengefasst.

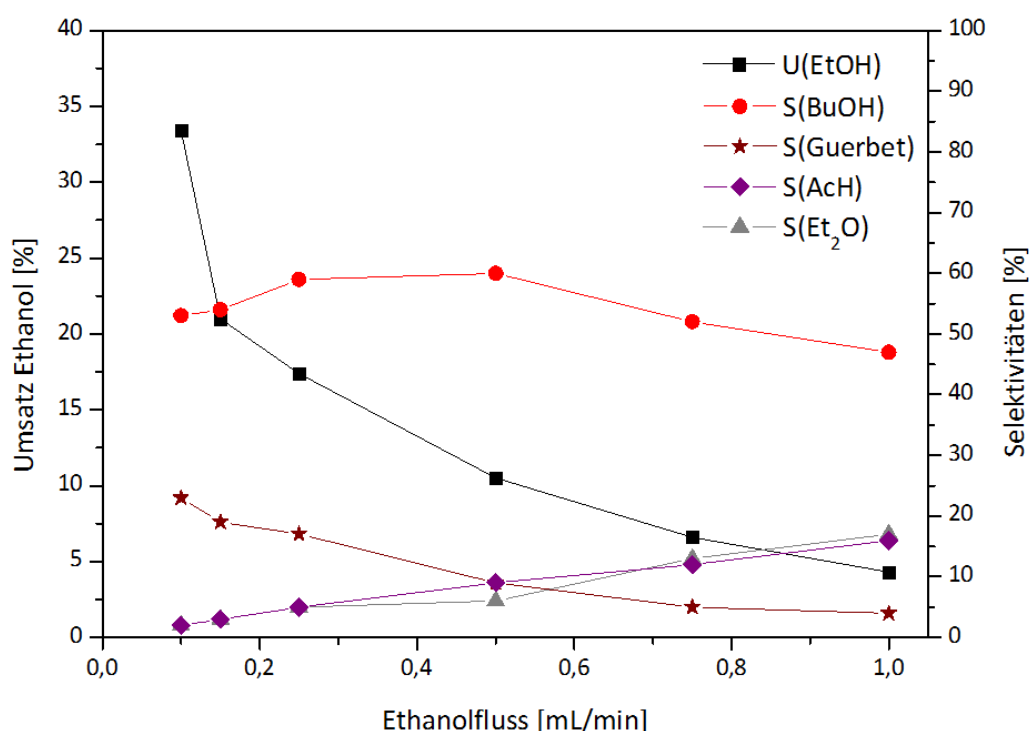


Abb. 76: Untersuchung des Einflusses des Ethanolflusses auf den Ethanol-Umsatz und die Produktselektivitäten mit 10% Ni/Al₂O₃ (KR-90) in der Guerbet-Reaktion von Ethanol im kontinuierlichen Festbett-Reaktor. Reaktionsbedingungen: Konti; 250 °C; 70 bar; 3,5 g Katalysator; steady-state; Reduktion: 500°C; 8 h; Formiergas (5% H₂ in N₂).

Mit zunehmendem Ethanolfluss von 0,1 mL/min auf 1 mL/min sinkt in Abb. 76 der Umsatz von 33% auf 4% und die Guerbet-Selektivität von 23% auf 4%. Gleichzeitig steigt die Diethylether- und Acetaldehyd-Selektivität von 2% auf 17% bzw. 16%. Dagegen weist der Verlauf der Butanol-Selektivität bei einem Fluss von 0,5 mL/min ein Maximum von 60% auf.

Die Ergebnisse zeigen einen erwarteten Verlauf und verdeutlichen den großen Einfluss der Verweilzeit auf die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol. Kurze Verweilzeiten begünstigen die Reaktion von Ethanol zu Diethylether, wodurch die Kontaktzeit des Acetaldehyds nicht mehr ausreichend ist, um diesen vollständig zu Guerbet-Alkoholen

umzusetzen. Lange Verweilzeiten fördern dagegen die Bildung der höheren Guerbet-Alkohole auf Kosten von Butanol-Selektivität. Die höchsten Butanol-Selektivitäten wurden für Ethanolflussraten von 0,25-0,5 mL/min erreicht.

6.2.4. Simulierte Rückführung von Ethanol, Intermediaten und Nebenprodukten

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit geht hervor, dass für die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol hohe Umsätze nicht ohne weiteres möglich sind. Somit wäre zur vollständigen Nutzung des eingesetzten Ethanols eine Rückführung von unreaktiertem Edukt in den Reaktor denkbar. Zusätzlich könnten auch Intermediate der Reaktion zurückgeführt werden, wodurch die Effizienz des Prozesses noch weiter gesteigert und die Prozesskosten gesenkt würden. Zunächst müssten also nicht umgesetztes Ethanol und Intermediate nach erfolgter Reaktion destillativ von den Produkten abgetrennt werden.

In Tab. 35 sind exemplarisch die Nebenprodukte, Intermediate und Produkte der Guerbet-Reaktion von Ethanol an 10% Ni/Al₂O₃ (KR-90) im Konti-Reaktor mit den jeweiligen Siedepunkten aufgelistet. Darüber hinaus werden gasförmige Produkte gebildet, die aber in dieser Arbeit nicht analysiert wurden. Auch eine mögliche Bildung von azeotropen Mischungen der Produkte untereinander wird im Folgenden nicht weiter berücksichtigt. Die Siedepunkte in Tab. 35 verdeutlichen, dass bei einer Abtrennung des Ethanols aus dem Produktgemisch auch Acetaldehyd, Diethylether, Butanal und Ethylacetat abgetrennt würden. Hingegen sollten alle Guerbet-Alkohole (Butanol, 2-Ethylbutanol, 1-Hexanol, 2-Ethylhexanol, 1-Octanol) aufgrund der großen Unterschiede ihrer Siedepunkte relativ leicht gewonnen werden können.

Tab. 35: Nebenprodukte, Intermediate und Produkte der Guerbet-Reaktion von Ethanol an 10% Ni/Al₂O₃ (KR-90) im Konti-Reaktor mit ihren jeweiligen Siedepunkten.

Chemikalie	Rolle	Siedepunkt [°C]
Acetaldehyd	Intermediat	20
Diethylether	Nebenprodukt	35
Butanal	Intermediat	75
Ethylacetat	Nebenprodukt	77
Ethanol	Edukt	79
1-Butanol	Produkt	117
2-Ethylbutanol	Produkt	148
1-Hexanol	Produkt	157
2-Ethylhexanol	Produkt	182
1-Octanol	Produkt	195

Um die Auswirkungen einer möglichen Rückführung der Niedrigsieder (Ethanol, Ethylacetat, Butanal, Diethylether, Acetaldehyd) auf die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol zu untersuchen, wurden Versuche mit Ethanol-Intermediat- und Ethanol-Nebenprodukt-Mischungen mit 10% Ni/Al₂O₃ (KR-90) unter Standardbedingungen im Konti-Reaktor durchgeführt (Intermediate: Acetaldehyd, Butanal). Als Referenz wurde zusätzlich in einem weiteren Versuch nur reines Ethanol eingesetzt. Die Zusammensetzung der verwendeten Referenz und der Mischungen zeigt Tab. 36.

Tab. 36: Ethanol-Intermediat und Ethanol-Nebenprodukt-Mischungen für die simulierte Rückführung des Eduktes.

Gemisch	EtOH [g]	AcH [g]	BuH [g]	EtOAc [g]	Et ₂ O [g]
Referenz: EtOH	79,0	–	–	–	–
EtOH/AcH	76,1	2,9	–	–	–
EtOH/BuH	76,7	–	2,3	–	–
EtOH/EtOAc	74,7	–	–	4,3	–
EtOH/Et ₂ O	73,0	–	–	–	6,0

Da nicht nur Ethanol sondern auch die mit Ethanol in Mischung befindlichen Intermediate sowie Nebenprodukte Reaktionen eingehen, wurden zur besseren Vergleichbarkeit die erzielten Ergebnisse der durchgeführten Versuche auf das in dem jeweiligen Versuch umgesetzte Ethanol bezogen. Hierfür wurde die gebildete Menge jedes betrachteten Produktes (Butanol, Acetaldehyd, Butanal, Diethylether, Ethylacetat) in g pro 100 g reagiertes Ethanol umgerechnet. Abb. 77 fasst die Ergebnisse der durchgeführten Versuche zusammen.

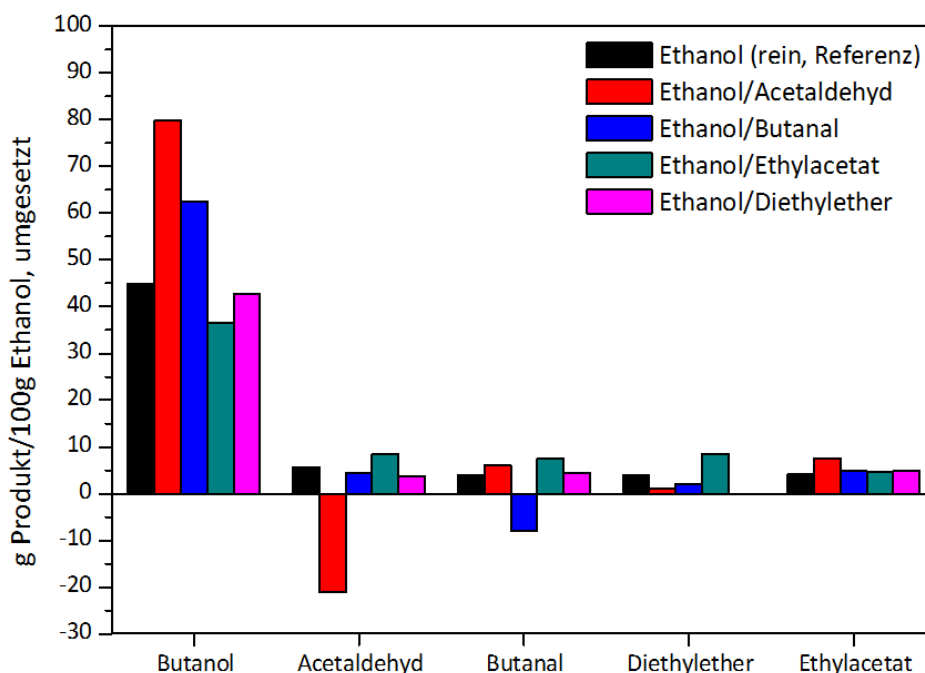


Abb. 77: Katalytische Umsetzung von Ethanol, Ethanol-Intermediat- und Ethanol-Nebenprodukt an 10% Ni/Al₂O₃ (KR-90) im kontinuierlichen Festbett-Reaktor. Reaktionsbedingungen: Konti; 250 °C; 70 bar; 0,25 mL/min Ethanol-Flussrate; 3,5 g Katalysator; steady-state; Reduktion: 500°C; 8 h; Formiergas (5% H₂ in N₂).

Exemplarisch wird im Folgenden am Beispiel der Bildung von Butanol und Acetaldehyd mit reinem Ethanol (schwarzer Balken, Referenz) und einer Ethanol/Acetaldehyd-Mischung (roter Balken) als Edukte die Abb. 77 erklärt. So wird aus der Abbildung deutlich, dass mit einem Ethanol-Acetaldehyd-Gemisch unter identischen Reaktionsbedingungen mit 79,7 g Butanol pro 100 g umgesetztem Ethanol erheblich mehr Butanol erhalten wird als mit reinem Ethanol als Edukt (44,9 g Butanol). Diese Steigerung der Butanol-Ausbeute hängt mit dem Verbrauch von 21,1 g Acetaldehyd pro 100 g umgesetztem Ethanol zusammen, da mit reinem Ethanol als Edukt (Referenz) im Vergleich Acetaldehyd (5,6 g) nicht verbraucht sondern gebildet wird.

Aus den Ergebnissen in Abb. 77 können eine Reihe von weiteren Beobachtungen und Schlussfolgerungen über die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol abgeleitet werden:

- Bei Acetaldehyd und Butanal handelt es sich um Intermediate der Guerbet-Reaktion, da beide Aldehyde im Gemisch mit Ethanol die gebildete Menge Butanol im Vergleich zu reinem Ethanol erhöhten (Acetaldehyd: +34,8 g_{BuOH}/100 g_{EtOH}; Butanal: +17,6 g_{BuOH}/100 g_{EtOH}). Somit könnten beide Intermediate durch eine intelligente Rückführung zu Butanol bzw. höheren Guerbet-Alkoholen umgesetzt werden.
- Durch Ethanol-Acetaldehyd-Gemische entstanden gegenüber reinem Ethanol als Edukt größere Mengen an Ethylacetat (+3,5 g_{EtOAc}/100 g_{EtOH}), was auf eine mögliche Bildung von Ethylacetat mittels der sogenannten Tishchenko-Reaktion hindeutet. Dabei reagiert Acetaldehyd mit sich selbst an einem basischen Katalysator zu Ethylacetat.
- Mit Ethanol/Ethylacetat-Gemischen wurden im Gegensatz zu reinem Ethanol weniger Butanol (-8,3 g_{BuOH}/100 g_{EtOH}) sowie mehr Acetaldehyd (+2,9 g_{ACH}/100 g_{EtOH}), Butanal (+3,6 g_{BuH}/100 g_{EtOH}) und Diethylether (+4,5 g_{EtzO}/100 g_{EtOH}) erhalten.
- Ethanol-Diethylether-Gemische veränderten im Vergleich zu reinem Ethanol nur die gebildete Menge von Butanol, Acetaldehyd, Butanal und Ethylacetat geringfügig. Dagegen hemmte das im Eduktgemisch vorhandene Diethylether eine weitere Reaktion von Ethanol zu Diethylether vollständig.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch die Ergebnisse der simulierten Rückführung von Acetaldehyd und Butanal im Gemisch mit Ethanol beide Aldehyde als Intermediate der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol bestätigt werden. Zudem scheint Acetaldehyd auch für die Bildung von Ethylacetat verantwortlich zu sein. Des Weiteren führt überraschenderweise die Umsetzung von Ethanol-Diethylether-Mischungen zu einer Hemmung der Diethyletherproduktion. Somit wäre durch eine optimierte Rückführung von gebildeten Intermediaten der Guerbet-Reaktion und Diethylether sowohl eine Steigerung der Butanol-Ausbeute als auch die Vermeidung der Bildung von Diethylether möglich.

6.3. Zusammenfassung

Zur Untersuchung des Einflusses der Reaktionsbedingungen auf die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol wurden 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) für den Batch-Reaktor und 10% Ni/Al₂O₃ (KR-90) für den Konti-Reaktor ausgewählt. Tab. 37 gibt eine Übersicht über die studierten Parameter.

Tab. 37: Untersuchte Einflussparameter auf die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol im Batch- und Konti-Reaktor.

Parameter	Batch-Reaktor	Konti-Reaktor
Temperatur	x	x
Druck	x	x
Katalysatormenge	x	–
Wassereinfluss	x	–
H ₂ -Einfluss	x	–
Verweilzeit	–	x
Rückführung von nicht umgesetztem Edukt	–	x

Dabei wurden in der Literatur in diesem Umfang noch nie systematisch die Einflussparameter auf die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol für die diskontinuierliche und kontinuierliche Reaktionsführung untersucht. Zudem konnte in dieser Arbeit erstmals der Einfluss von H₂ auf die Guerbet-Reaktion sowie die Rückführung von Ethanol-Nebenprodukt Mischungen studiert werden. Eine Übersicht der erzielten Ergebnisse und gewonnenen Erkenntnisse wird im Folgenden gegeben:

- Mit zunehmender Reaktionstemperatur stieg sowohl der Ethanol-Umsatz als auch der Druck im Batch-Reaktor stark an. Dagegen unterschieden sich die Butanol-Acetaldehyd- und Guerbet-Selektivitäten im betrachteten Temperaturbereich (240-270 °C) bei gleichem Umsatz nur geringfügig.
- Für signifikante Umsätze in der Guerbet-Reaktion wurden im Konti-Reaktor Reaktionstemperaturen von $T \geq 200$ °C benötigt. Zu hohe Temperaturen von $T > 275$ °C wirkten sich aber aufgrund der Bildung einer Vielzahl von unerwünschten Nebenprodukten nachteilig auf die Selektivitäten der Guerbet-Alkohole aus.
- Hohe Reaktionstemperaturen ($T > 250$ °C) führten zudem vermehrt zur Bildung gasförmiger Produkte, die sich negativ auf die Kohlenstoffbilanz auswirkten.
- Mit zunehmenden Drücken wurden sowohl im Batch- als auch im Konti-Reaktor höhere Ethanol-Umsätze, Butanol- und Guerbet-Selektivitäten erzielt.
- Die Versuche zum Druck verdeutlichen die Konzentrationsabhängigkeit der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol, da niedrige Drücke die Bildung von Diethylether und Hohe die von Butanol begünstigten.

- Eine größere eingesetzte Katalysatormenge im Batch-Reaktor erhöhte den Ethanol-Umsatz.
- Die Zugabe von H_2 vor dem Beginn der Reaktion im Batch-Reaktor führte bei einem H_2 -Anfangsdruck von 30 bar im Vergleich 10 bar zu einer deutlich niedrigeren Butanol-Selektivität von 5% (-41%) sowie einer viel höheren Diethylether-Selektivität von 42% (+31%) und Ethylacetat-Selektivität von 45% (+39%).
- H_2O im Batch-Reaktor wirkte sich nachteilig auf die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol aus, indem es sowohl den Ethanol-Umsatz als auch die Butanol-Selektivität verringerte.
- Im Konti-Reaktor begünstigten kurze Verweilzeiten durch hohe Ethanolflussraten die Reaktion von Ethanol zu Diethylether. Dagegen förderten lange Verweilzeiten durch niedrige Ethanolflussraten die Bildung von Guerbet-Alkoholen. Die höchsten Butanol-Selektivitäten (60%) wurden für Flussraten zwischen 0,25 mL/min und 0,5 mL/min erreicht.

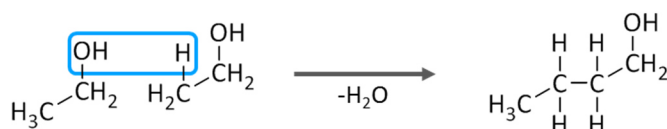
Für die Untersuchung einer möglichen Rückführung von nicht umgesetztem Edukt wurden Ethanol-Intermediat-Gemische (Acetaldehyd bzw. Butanal) und Ethanol-Nebenprodukt-Gemische (Diethylether bzw. Ethylacetat) mit 10% Ni/Al_2O_3 (KR-90) unter Standardbedingungen im Konti-Reaktor eingesetzt. Nachstehend wird eine Übersicht über die in der Literatur noch nicht beschriebenen Ergebnisse gegeben:

- Im Gemisch mit Ethanol erhöhten Acetaldehyd und Butanal im Vergleich zu eingesetztem reinem Ethanol die gebildete Menge an Butanol. Dies deutet auf Acetaldehyd und Butanal als Intermediate der mehrstufigen Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol hin.
- Durch Ethanol-Acetaldehyd-Gemische entstanden gegenüber reinem Ethanol als Edukt größere Mengen an Ethylacetat, was auf eine mögliche Bildung von Ethylacetat mittels der sogenannten Tishchenko-Reaktion hindeutet. Dabei reagiert Acetaldehyd mit sich selbst an einem basischen Katalysator zu Ethylacetat.
- Mit Ethanol-Ethylacetat-Gemischen wurde im Gegensatz zu reinem Ethanol weniger Butanol sowie mehr Acetaldehyd, Butanal und Diethylether erhalten.
- Ethanol-Diethylether-Gemische veränderten im Vergleich zu reinem Ethanol nur die gebildeten Mengen von Butanol, Acetaldehyd, Butanal und Ethylacetat geringfügig. Dagegen hemmte das im Eduktgemisch vorhandene Diethylether eine weitere Reaktion von Ethanol zu Diethylether vollständig.

7. Ergebnisse und Diskussion: Mechanistische Untersuchungen

Für die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol werden in der Literatur zwei mögliche Reaktionsmechanismen diskutiert: Eine direkte Dimerisierung von Ethanol unter Wasserabspaltung (**A**) und ein mehrstufiger Mechanismus über Acetaldehyd (**B**). Die beiden Reaktionsmechanismen sind schematisch in Abb. 78 dargestellt.

(A) Dimerisierung von Ethanol



(B) Mehrstufiger Mechanismus

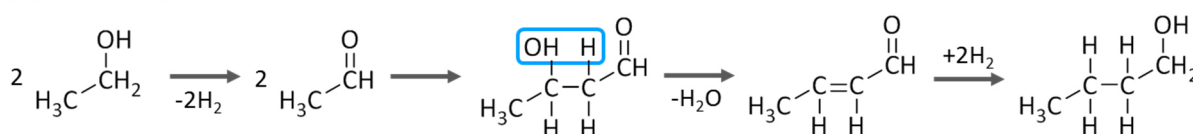


Abb. 78: Mögliche Reaktionsmechanismen für die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol (adaptiert nach [12,61]).

Der in der Literatur favorisierte mehrstufige Reaktionsmechanismus geht für die Bildung von Butanol aus Ethanol von einer komplexen Abfolge von verschiedenen Reaktionen (Dehydrierung, Aldoladdition, Dehydratisierung, Hydrierung) aus. Dabei wird Ethanol zunächst zu Acetaldehyd dehydriert, das dann in einer Aldoladdition mit einem weiteren Acetaldehydmolekül zu 3-Hydroxybutanal reagiert. Die Abspaltung von Wasser ergibt Crotonaldehyd, der anschließend mit Wasserstoff zu Butanol hydriert wird.^[12,61] Ein mehrstufiger Mechanismus wird in der Literatur durch folgende Beobachtungen unterstützt:

- Mehrere Intermediate der Selbstkupplung von Ethanol, wie z.B. Acetaldehyd und Crotonaldehyd, konnten als Reaktionsprodukte identifiziert werden.^[77,114,124]
- Acetaldehyd und Crotonaldehyd bildeten Butanol an MgO-CuO-MnO Katalysatoren in der Gegenwart von H₂.^[12]
- Reaktionen von ¹³C-markiertem Acetaldehyd und nicht-markiertem Ethanol führten hauptsächlich zur Bildung von ¹³C-markierten Kupplungsprodukten.^[114]
- Die Produktionsrate der Kupplungsprodukte war proportional zur Aldehydkonzentration.^[63,114]

Um weitere Informationen zum Reaktionsmechanismus und des Reaktionsnetzwerkes der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol zu gewinnen, wurde 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) mit verschiedene Edukten unter Standardbedingungen im Batch-Reaktor eingesetzt. Als Edukte wurden dafür die potentiellen Intermediate Acetaldehyd, Butanal und Crotylalkohol sowie die Produkte Butanol, Diethylether und Ethylacetat ausgewählt (Abb. 79).

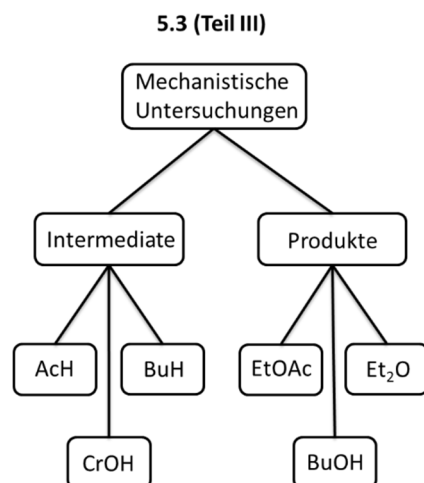


Abb. 79: Vorgehensweise bei der Untersuchung des Reaktionsnetzwerkes und des Mechanismus der Guerbet-Reaktion von Ethanol.

7.1. Edukt: Acetaldehyd

Acetaldehyd konnte in allen vorangegangenen katalytischen Versuchen im Batch- und im Konti-Reaktor, bei denen Butanol gebildet wurde, als Reaktionsprodukt identifiziert werden. Dabei entsteht Acetaldehyd durch eine Dehydrierung des Ethanols (Abb. 80).

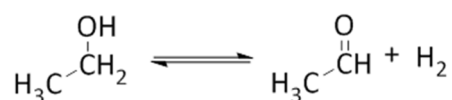


Abb. 80: Dehydrierung von Acetaldehyd.

Unter Annahme eines ablaufenden mehrstufigen Mechanismus der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol würde Acetaldehyd dann in einer Aldoladdition zunächst zu 3-Hydroxybutanal reagieren. Anschließend spaltet dieses H_2O ab ($\geq 85^\circ\text{C}$) und es bildet sich Crotonaldehyd (Abb. 81).^[125]

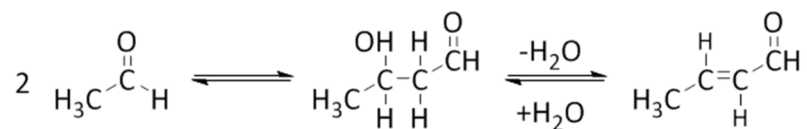


Abb. 81: Aldolkondensation von Acetaldehyd.

Dennoch konnten in den vorangegangenen Experimenten mit $\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren weder 3-Hydroxybutanal oder Crotonaldehyd als Reaktionsprodukte nachgewiesen werden. Eine mögliche Erklärung dafür könnten die verwendeten hohen Reaktionstemperaturen ($200\text{--}270^\circ\text{C}$) sein, die schnelle Folgereaktionen der hochreaktiven Aldehyde begünstigen würden. Dagegen deuten die Versuche mit Ethanol-Acetaldehyd-Gemischen im Konti-Reaktor (Kapitel 6.2.4), die im Vergleich zu reinem Ethanol zu höheren Butanol-Ausbeuten führten, sehr klar auf eine intermediäre Rolle des Acetaldehyds hin.

Um weitere Erkenntnisse über den Reaktionsmechanismus der Guerbet-Reaktion zu gewinnen, wurden zwei Versuche mit Acetaldehyd als Edukt ($V_{\text{ACH}} = 50 \text{ mL}$; 200 U/min; 0,8 g Katalysator) bei unterschiedlicher Reaktionstemperatur (100 und 200 °C) im Batch-Reaktor mit 1% Co/ Al_2O_3 (KR-90) durchgeführt. Aufgrund der Bildung von hochviskosen Produkten bei $T > 200 \text{ °C}$ war die Reaktionstemperatur auf $\leq 200 \text{ °C}$ begrenzt. Die Ergebnisse der beiden Versuche sind in Abb. 82 dargestellt.

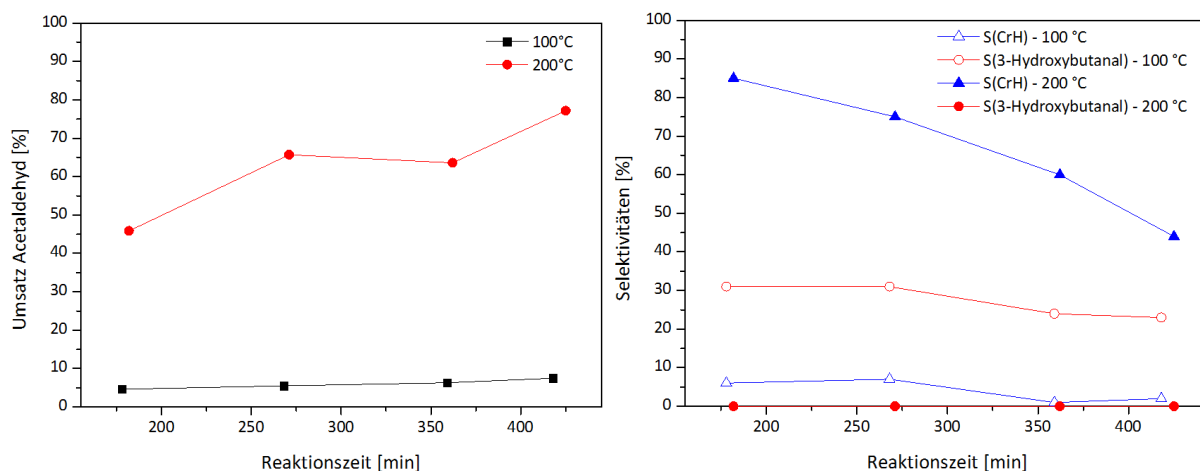


Abb. 82: Reaktion von Acetaldehyd an 1% Co/ Al_2O_3 (KR-90) im Batch-Reaktor. **Links:** Umsatz bei 100 °C und 200 °C; **Rechts:** Selektivitäten zu 3-Hydroxybutanal und Crotonaldehyd; Reaktionsbedingungen: Batch; 100 °C oder 200 °C; 50 mL Acetaldehyd; 200 U/min; 0,8 g Katalysator; 7 h; Reduktion: 375 °C; 7 h; Formiergas (5% H_2 in N_2).

Wie erwartet beträgt in Abb. 82 (**links**) der Acetaldehyd-Umsatz mit 77% bei 200 °C ein vielfaches des Umsatzes bei 100 °C ($U_{\text{EtOH}} = 7,5\%$). In Abhängigkeit der Reaktionstemperatur werden dabei entweder 3-Hydroxybutanal (100 °C) oder Crotonaldehyd (200 °C; CrH) als Hauptprodukte gebildet (Abb. 82, **rechts**). Beide Hauptprodukte weisen zudem im betrachteten Reaktionszeitraum eine abfallende Selektivität auf, die besonders für Crotonaldehyd sehr ausgeprägt ist. Daraus wird die hohe Reaktivität von 3-Hydroxybutanal und Crotonaldehyd deutlich, die im Verlauf der Reaktion in Folgereaktionen weiter reagieren.

Die Bildung von Crotonaldehyd als Hauptprodukt unter Verwendung von Acetaldehyd als Edukt wurde auch in der Literatur für Sr-HAP ($T = 300 \text{ °C}$)^[73] und MgO ($T = 450 \text{ °C}$)^[61] in mechanistischen Untersuchungen zur Guerbet-Reaktion beschrieben.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Bildung von 3-Hydroxybutanal und Crotonaldehyd aus Acetaldehyd an 1% Co/ Al_2O_3 (KR-90) abhängig von der Reaktionstemperatur ist und erst höhere Temperaturen die vollständige Dehydratisierung von 3-Hydroxybutanal zu Crotonaldehyd ermöglichen. Zudem verdeutlichen die Selektivitätsverläufe in Abb. 82 (**rechts**) die hohe Reaktivität beider Aldehyde und erklären dadurch das Fehlen beider Aldehyde im Produktspektrum der vorangegangenen Versuche.

7.2. Edukt: Butanal

Wie schon Acetaldehyd konnte auch Butanal als Reaktionsprodukt bei allen vorangegangenen katalytischen Versuchen zur Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol mit M/Al_2O_3 -Katalysatoren im Batch- und Konti-Reaktor nachgewiesen werden. Dabei kann Butanal prinzipiell entweder durch eine Hydrierung von Crotonaldehyd (**A**) oder durch eine Dehydrierung von Butanol gebildet werden (**B**, Abb. 83). Die Bildung von Butanal lässt daher keine Rückschlüsse auf den Mechanismus der Guerbet-Reaktion zu, weil Butanol auch aus einer direkten Dimerisierung von Ethanol zugänglich sein könnte und 1% Co/Al_2O_3 nachweislich eine katalytische Dehydrierfunktion aufweist (7.1.).

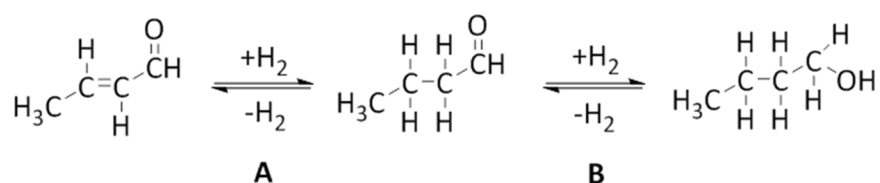


Abb. 83: Mögliche Reaktionswege zur Bildung von Butanal.

Zur weiteren Aufklärung der Rolle von Butanal in der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol wurde Butanal als Edukt mit 1% Co/Al_2O_3 (KR-90) unter Standardbedingungen im Batch-Reaktor ($V_{\text{BuH}} = 50 \text{ mL}$, $m_{\text{Kat.}} = 0,8 \text{ g}$) eingesetzt. Die Ergebnisse des Versuches sind in Abb. 84 dargestellt.

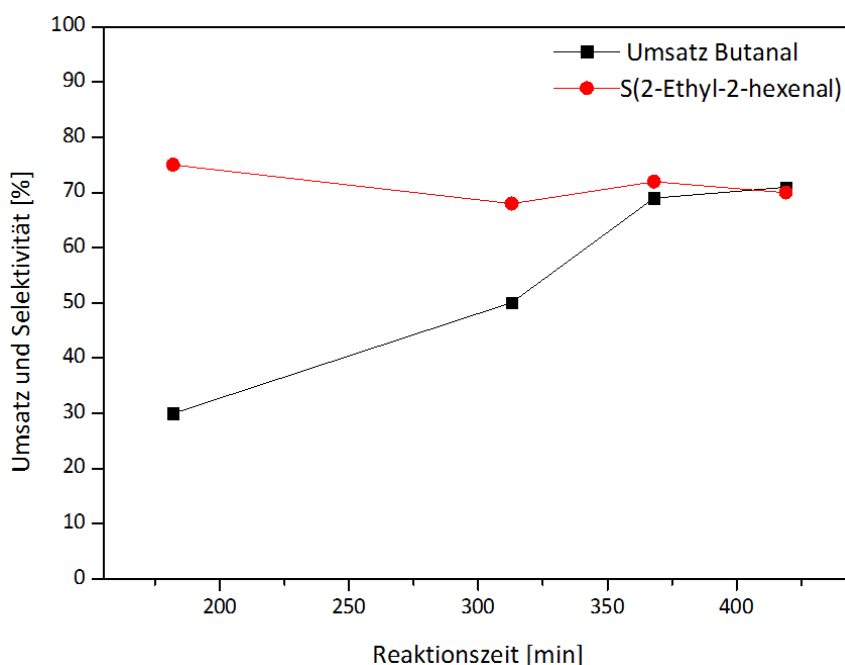


Abb. 84: Reaktion von Butanal an 1% Co/Al_2O_3 (KR-90) im Batch-Reaktor. Reaktionsbedingungen: Batch; 250 °C; 50 mL Butanal; 200 U/min; 0,8 g Katalysator; 8 h; Reduktion: 375 °C; 7 h; Formiergas (5% H_2 in N_2).

Wie Abb. 84 zeigt, steigt der Butanal-Umsatz mit zunehmender Reaktionszeit an und liegt nach 7 h Reaktionszeit bei 71%. Als Hauptprodukt der Reaktion wird 2-Ethyl-2-hexenal durch eine Aldolkondensation des Butanals erhalten, dessen Selektivitäten im Reaktionszeitraum relativ konstant zwischen 68-75% bleiben. Analog zu dem Versuch mit Acetaldehyd als Edukt ($T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) entsteht auch mit Butanal hauptsächlich das Produkt der Aldolkondensation mit dem Unterschied, dass 2-Ethyl-2-hexenal unter den Reaktionsbedingungen stabil ist. Des Weiteren wird auch in diesem Versuch der gebildete Aldehyd aufgrund eines fehlenden Reduktionsmittels nicht zum entsprechenden Alkohol 2-Ethylhexanol reduziert

Im Zusammenhang den mit vorangegangenen Experimenten können die Ergebnisse folgendermaßen zusammengefasst werden:

- Die beobachtete Aldolkondensation von Butanal zu 2-Ethyl-2-hexenal könnte die Bildung von 2-Ethylhexanol in vorherigen Experimenten erklären und spricht für einen mehrstufigen Mechanismus der Guerbet-Reaktion.
- Im Vergleich zum Selektivitätsverlauf von Crotonaldehyd in Abb. 82 blieb die Selektivität von 2-Ethyl-2-hexenal konstant hoch bei 68-75% und verdeutlicht somit die Stabilität des C_8 -Aldehyds unter den gewählten Reaktionsbedingungen.
- Ohne den Zusatz eines Reduktionsmittels wurde Butanal unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht zu Butanol reduziert.

7.3. Edukt: Crotylalkohol

Crotylalkohol konnte in vielen katalytischen Versuchen mit $\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren als Reaktionsprodukt im Batch-Reaktor identifiziert werden. Nur auf Katalysatoren auf denen klassische Hydriermetalle, wie z.B. Ni und Pt, aufgebracht wurden, wurde keine Crotylalkoholbildung beobachtet. Dabei kann Crotylalkohol analog zu Butanal durch eine Hydrierung von Crotonaldehyd (**A**) oder durch eine Dehydrierung von Butanol hervorgehen (**B**, Abb. 85).

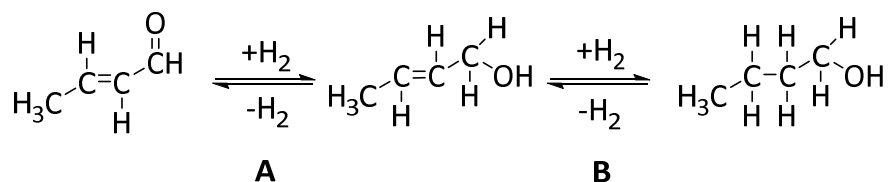


Abb. 85: Mögliche Reaktionswege zur Bildung von Crotylalkohol.

Um weitere Erkenntnisse zum Reaktionsmechanismus der Guerbet-Reaktion zu gewinnen, wurde Crotylalkohol als Edukt mit 1% $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (KR-90) unter Standardbedingungen ($V_{\text{CrOH}} = 50\text{ mL}$; $m_{\text{Kat.}} = 0,8\text{ g}$) im Batch-Reaktor eingesetzt. Die Ergebnisse dieses Versuches sind in Abb. 85 dargestellt.

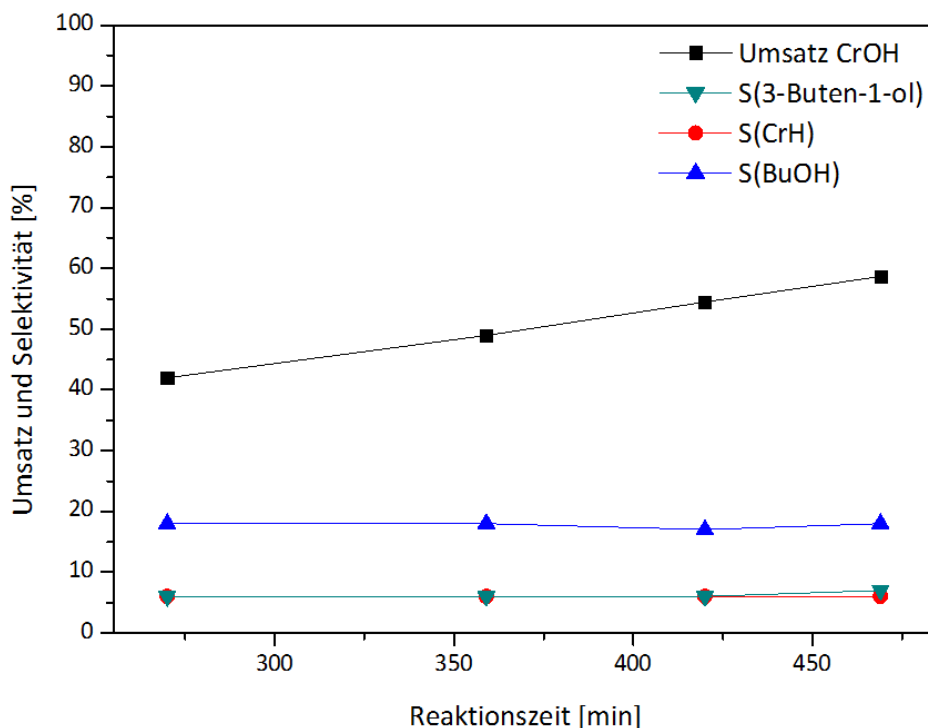


Abb. 86: Reaktion von Crotylalkohol (CrOH) an 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) im Batch-Reaktor. Reaktionsbedingungen: Batch; 250 °C; 50 mL Crotylalkohol; 200 U/min; 0,8 g Katalysator; 8 h; Reduktion: 375 °C; 7 h; Formiergas (5% H₂ in N₂).

Abb. 86 zeigt, dass der Crotylalkohol-Umsatz mit zunehmender Reaktionszeit steigt und nach 8 h bei 59% liegt. Dabei wird eine Vielzahl von Produkten im Verlauf der Reaktion gebildet, von denen nur 3-Buten-1-ol, Crotonaldehyd und Butanol identifiziert werden konnten. Zudem weisen alle drei Produkte über den gesamten Reaktionszeitraum konstante Selektivitäten auf.

Wie schon bei Ethanol kann Crotonaldehyd analog auf die Dehydrierung von Crotylalkohol zurückgeführt werden, wodurch zusätzlich H₂ entsteht. Damit könnte die Bildung von Butanol erklärt werden, da mit H₂ ein Reduktionsmittel zur Verfügung steht. Des Weiteren beweist die Bildung von 3-Buten-1-ol die Fähigkeit des Co-Katalysators die Doppelbindung eines ungesättigten Alkohols zu isomerisieren (Abb. 87).

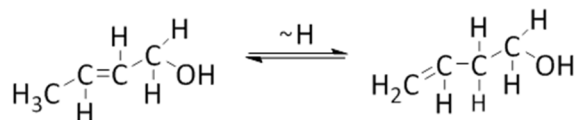


Abb. 87: Isomerisierung von Crotylalkohol zu 3-Buten-1-ol.

7.4. Edukt: Butanol

Als Hauptprodukt der Guerbet-Reaktion von Ethanol an 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) im Batch-Reaktor wurde in dieser Arbeit Butanol mit Selektivitäten zwischen 55-62% gebildet. Zur Aufklärung des Reaktionsnetzwerkes und der Folgechemie des Butanols wurde Butanol als Edukt mit 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) unter Standardbedingungen ($V_{\text{BuOH}} = 50 \text{ mL}$; $m_{\text{Kat.}} = 0,8 \text{ g}$) im Batch-Reaktor eingesetzt. Die dabei erzielten Ergebnisse sind in Abb. 88 dargestellt.

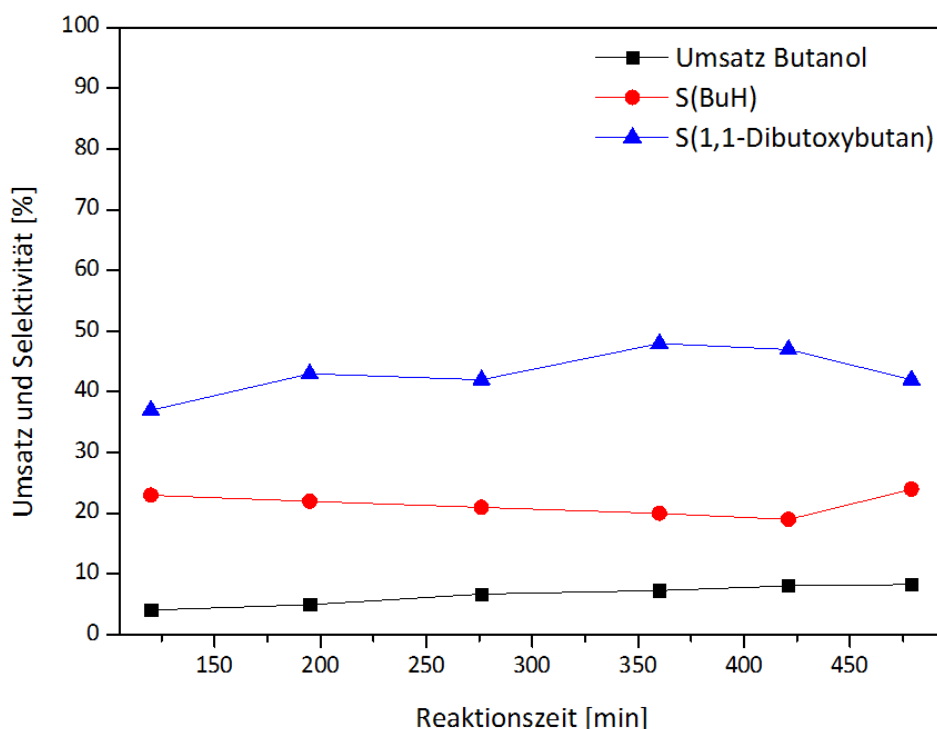


Abb. 88: Reaktion von Butanol an 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) im Batch-Reaktor. Reaktionsbedingungen: Batch; 250 °C; 50 mL Butanol; 200 U/min; 0,8 g Katalysator; 8 h; Reduktion: 375 °C; 7 h; Formiergas (5% H₂ in N₂).

Unter den gewählten Reaktionsbedingungen wird mit Butanol als Edukt nach 8 h Reaktionszeit nur ein geringer Umsatz von 8% erreicht (Abb. 88). Es zeigt sich zudem, dass Butanol im Vergleich zu Ethanol ($U_{\text{EtOH}} = 19,5\%$; 8 h) reaktionsträger ist und keine höheren Guerbet-Alkohole bildet. Stattdessen werden Butanal ($S = 19\text{-}24\%$) und 1,1-Dibutoxybutan ($S = 37\text{-}47\%$) als Hauptprodukte erhalten. Wie schon für Ethanol und Crotylalkohol kann das gebildete Butanal auf eine Dehydrierung von Butanol zurückgeführt werden. Die Bildung von 1,1-Dibutoxybutan verläuft wahrscheinlich analog zu der von 1,1-Diethoxyethan, indem Butanal mit Butanol an sauren Zentren des Katalysators miteinander reagieren (Abb. 89).^[60] Eine mögliche Erklärung für die nicht beobachtete Aldolkondensation des Butanals könnte die geringe Konzentration des Aldehyds an der Katalysatoroberfläche aufgrund des niedrigen Butanol-Umsatzes sein.

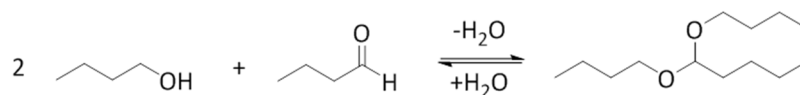


Abb. 89: Bildung von 1,1-Dibutoxybutan aus Butanol.

7.5. Edukte: Diethylether und Ethylacetat

Zur weiteren Aufklärung des Reaktionsnetzwerkes der Guerbet-Reaktion von Ethanol und möglicher Folgereaktionen wurden auch Diethylether und Ethylacetat jeweils als Edukt mit 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) unter Standardbedingungen (V = 50 mL; m_{Kat.} = 0,8 g) im Batch-Reaktor eingesetzt. Dabei stellte sich heraus (Ergebnisse hier nicht gezeigt), dass nur geringe Umsätze von 2-3% für beide Edukte erreicht wurden und mit Diethylether als Hauptprodukt Ethanol (S = 78-93%) gebildet wurde.

7.6. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Um weitere Erkenntnisse über den Mechanismus und das Reaktionsnetzwerk der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol zu gewinnen, wurden verschiedene Intermediate (Acetaldehyd, Butanal, Crotylalkohol), Nebenprodukte (Diethylether, Ethylacetat) und das Produkt der Reaktion Butanol als Edukte (V = 50 mL) mit 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) unter Standardbedingungen im Batch-Reaktor eingesetzt. Die in der Literatur noch nicht beschriebenen Ergebnisse, gewonnene Erkenntnisse und Schlussfolgerungen werden im Folgenden zusammengefasst:

- Je nach Reaktionstemperatur bildete sich mit Acetaldehyd als Edukt entweder 3-Hydroxybutanal (100 °C) oder Crotonaldehyd (200 °C) als Hauptprodukt. Somit ermöglichen erst höhere Reaktionstemperaturen die Dehydratisierung von 3-Hydroxybutanal zu Crotonaldehyd.
- Bei 3-Hydroxybutanal und Crotonaldehyd handelt es sich um hochreaktive Aldehyde, die schnell weiter reagieren. Damit erklärt sich auch die Abwesenheit der beiden Aldehyde als Produkte in allen vorangegangenen katalytischen Versuchen.
- Mit Butanal als Edukt wurde hauptsächlich 2-Ethyl-2-hexenal gebildet, dem Produkt der Aldolkondensation von Butanal. Die konstante Selektivität des Aldehyds im betrachteten Reaktionszeitraum verdeutlicht dessen Stabilität unter den gewählten Reaktionsbedingungen.
- Die Versuche mit Acetaldehyd und Butanal als Edukt beweisen, dass der 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) Katalysator die Aldoladdition und -kondensation katalysieren kann.
- Ohne den Zusatz eines Reduktionsmittels konnte reines Butanal unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht zu Butanol reduziert werden.

- Durch den Einsatz von Crotylalkohol als Edukt entstanden sowohl Crotonaldehyd (Dehydrierung), 3-Buten-1-ol (Isomerisierung der Doppelbindung) als auch Butanol (Reduktion). Das bei der Dehydrierung gebildete H_2 könnte gleichzeitig als Reduktionsmittel des Crotylalkohols zu Butanol fungieren.
- Butanol als Edukt war unter den gewählten Reaktionsbedingungen relativ reaktionsträge ($U_{BuOH} = 8\%$; 8 h) und bildete als Hauptprodukte Butanal (19-24%) und 1,1-Dibutoxybutan ($S = 37-47\%$). Es konnte zudem keine Bildung von höheren Guerbet-Alkoholen beobachtet werden.
- Mit Diethylether und Ethylacetat als Edukte wurden nur geringe Umsätze (2-3%) nach 8 h Reaktionszeit erreicht. Im Produktspektrum konnte für beide Edukte als Hauptprodukt Ethanol ($S = 78-93\%$) identifiziert werden.

Somit deuten die vorangegangenen katalytischen Versuche (Kapitel 5 und 6) sowie die Ergebnisse aus Kapitel 7 auf eine mehrstufige Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol hin. Außerdem hat sich gezeigt, dass der 1% Co/ Al_2O_3 (KR-90) Katalysator neben Dehydrierungen, Reduktion von Doppelbindungen, Aldoladditionen und -kondensation auch die Isomerisierung von Doppelbindungen katalysieren kann.

8. Zusammenfassung

Der Fokus dieser Arbeit lag auf der Entwicklung von neuen, aktiven und selektiven Metallträgerkatalysatoren für die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu *n*-Butanol (Butanol) sowie eines dazugehörigen Prozesses. Mit einer Jahresproduktion von mehr als 3,6 Millionen Tonnen (2010; Januar 2014: 2900 €/t) zählt Butanol zu einer der wichtigsten Commodities weltweit, die direkt oder indirekt hauptsächlich Verwendung als Lösungsmittel findet.^[10,126] Demgegenüber steht Ethanol mit einer Produktionsmenge von 85 Millionen t/a (2014; August 2015: 430 €/t), im größten Fermentationsprozess der Welt hergestellt, in großen Mengen und kostengünstig zur Verfügung.^[8,9,126] Somit würde eine erfolgreiche industrielle Umsetzung der Guerbet-Reaktion die Produktion von Biobutanol ermöglichen und könnte mit dem derzeitigen auf fossilen Rohstoffen basierenden Herstellungsverfahren, der Oxo-Synthese, in Konkurrenz treten.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in drei Teilen: (I) Katalysatorentwicklung, (II) Reaktionsführung und (III) mechanistische Untersuchungen zur Guerbet-Reaktion von Ethanol. Dabei wurden im ersten Teil der Arbeit aktive Katalysatoren entwickelt, von denen zwei Katalysatorsysteme für die Versuche zur Reaktionsführung und zu den mechanistischen Untersuchungen ausgewählt wurden.

Die Katalysatorentwicklung (I) wiederum setzte sich aus den folgenden Abschnitten zusammen: (A) Der Etablierung von Standardbedingungen, (B) der Entwicklung von aktiven Katalysatoren (Voll- und Metallträgerkatalysatoren) und (C) der Katalysatoroptimierung. Zunächst wurden für die Entwicklung von aktiven Katalysatoren Standardbedingungen etabliert (A), wodurch im Anschluss potentielle, in der Literatur noch nicht beschriebene Säure-/Base-Katalysatoren mit Trägerfunktion in der Guerbet-Reaktion von Ethanol untersucht werden konnten (B). Auf Grundlage der dabei erzielten Ergebnisse wurden dann Hydroxyapatite (HAP), Hydrotalcite (HT), Magnesiumoxide (MgO) und Aluminiumoxide (Al₂O₃) intensiver studiert. Die Ergebnisse der durchgeführten Versuche werden im Folgenden kurz zusammengefasst:

- In den Screeningversuchen wurden als Hauptprodukte Butanol und Diethylether erhalten.
- HAP und HT erzielten hohe Butanol-Selektivitäten (54-59%), dagegen bildete Al₂O₃ (KR-90) hauptsächlich Diethylether (S = 54%).
- Für die katalytische Aktivität von HT in der Guerbet-Reaktion spielt das Mg/Al-Verhältnis eine entscheidende Rolle. Schon ein Mg-Anteil von 30% inhibierte nahezu komplett die Bildung von Diethylether und förderte die von Butanol.
- Die Kalzinierung von (MgCO₃)₄Mg(OH)₂ Präkursoren resultierte in neuen MgO-Katalysatoren, die hohe Butanol-Selektivitäten (≤ 72%) aufwiesen.
- α-Al₂O₃ bildete Diethylether anstatt von Butanol (S = 54%) als Hauptprodukt.

Für die nachfolgende Entwicklung von Metallträgerkatalysatoren wurden HAP (Sigma-Aldrich), HT-Mg70 (Sasol, kalziniert: 550 °C, 3 h), MgO (425 °C) (kalziniert: 425 °C; 3 h) und

Al₂O₃ (Sasol, KR-90) als Trägermaterialien ausgewählt (**B**). Dabei wurden die ersten Versuche mit einer Reihe von 10% M/Al₂O₃ (M = Übergangsmetall; KR-90) Katalysatoren im Batch-Reaktor durchgeführt. Die Ergebnisse dieses Screenings können wie folgt zusammengefasst werden:

- Das Aufbringen eines Übergangsmetalls auf Al₂O₃ erhöhte den Ethanol-Umsatz.
- Die Butanol-Selektivitäten aller Metallträgerkatalysatoren lagen um 27-68% höher als die des reinen Al₂O₃-Trägermaterials ($S_{\text{BuOH}} = 24\%$).
- 10% Co/Al₂O₃ ($S_{\text{EtOAc}} = 77\%$) und 10% Cu/Al₂O₃ ($S_{\text{EtOAc}} = 49\%$) bildeten Ethylacetat als Hauptprodukt (49-77%).
- Es ergab sich folgende Metallreihe abnehmender Butanol-Selektivität: Ir (68%) > Pt (67%) > Ni (63%).
- Es scheint, als würde das Metall die für die Bildung von Diethylether aktiven Zentren deaktivieren und somit die Reaktion zu Butanol oder Ethylacetat begünstigen.^[70]

In weiterführenden Versuchen wurden dann erstmals systematisch für die Metalle Ir, Pt, Ni und Co in dem Katalysatorsystem M/A₂O₃ (KR-90) der Einfluss der Metallbeladung auf die Guerbet-Reaktion von Ethanol untersucht. Im Folgenden wird eine Übersicht der erzielten Ergebnisse gegeben:

- Höhere Metallbeladungen führten zu größeren Ethanol-Umsätzen.
- Schon geringe Metallbeladungen ($\leq 1\%$) verringerten die Bildung von Diethylether erheblich.
- Für 1%-ige M/Al₂O₃ (KR-90) wurde ein Maximum der Butanol-Selektivität erzielt.
- Co/Al₂O₃ (KR-90) bildeten je nach Metallbeladung entweder Butanol (wenig Co) oder Ethylacetat (viel Co) als Hauptprodukt.

Anschließend wurden Co/HAP, Co/MgO (425 °C) und Co/HT-Mg70 Katalysatoren mit Beladungen von 1-10 wt% zur Untersuchung des überraschenden Selektivitätswechsel von Butanol zu Ethylacetat im Batch-Reaktor studiert. Dabei stellte sich heraus, dass neben Co/Al₂O₃ auch Co/HAP einen Literatur unbekannten Selektivitätswechsel zu Ethylacetat aufweisen, dagegen dieser für Co/MgO und Co/HT nicht beobachtet wurde. Zusätzlich wurden eine Reihe weiterer 1%-ige Metallträgerkatalysatoren (M = Ir, Pt, Ni; Trägermaterial: HAP (Sigma-Aldrich), MgO (425 °C), HT-Mg70) erstmalig in der Guerbet-Reaktion von Ethanol untersucht. In Tab. 38 sind die Ergebnisse einiger ausgewählter, entwickelter Katalysatoren in der Guerbet-Reaktion von Ethanol dargestellt.

Tab. 38: Zusammenfassung der Ergebnisse von ausgewählten Literatur unbekannten Katalysatoren der Katalysatorentwicklung (I) in der Guerbet-Reaktion von Ethanol im Batch- (8 h) und Konti-Reaktor (steady-state). Guerbet: Summe der Selektivitäten zu 2-Ethylbutanol, 1-Hexanol, 2-Ethylhexanol und 1-Octanol.

Katalysator	Reaktor	U(EtOH,%)	S(BuOH,%)	Σ S(BuOH+Guerbet)
HAP (Sigma-Aldrich)	Batch	8,9	60	69
HT (Pural Mg70)*	Batch	8,1	65	77
MgO (425 °C)*	Batch	8,0	72	76
Al ₂ O ₃ (KR-90)	Batch	10,5	24	24
1% Ni/HAP (Sigma-Aldrich)	Batch	11,2	54	82
1% Ni/HT-Mg70	Batch	12,2	67	82
1% Pt/MgO-425°C	Batch	12,0	73	82
1% Co/Al ₂ O ₃ (KR-90)	Konti	9,0	70	77
10% Ni/Al ₂ O ₃ (KR-90)	Batch	17,4	63	77
10% Ni/Al ₂ O ₃ (KR-90)	Konti	18,8	61	76

*vorbehandelt (kalziniert)

Zudem wurde die Langzeitstabilität exemplarisch für 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) und 10% Ni/Al₂O₃ (KR-90) studiert. Dafür wurden Repeated-Batches mit 1 % Co/Al₂O₃ (KR-90) sowie Langzeittests (ca. 100 h) mit 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) und 10% Ni/Al₂O₃ (KR-90) im Konti-Reaktor durchgeführt. Beide Katalysatoren wiesen besonders im Konti-Reaktor mit relativ konstanten Ethanol-Umsätzen und Butanol-Selektivitäten eine gute Langzeitstabilität auf.

Mit den Katalysatorsystemen 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) und 10% Ni/Al₂O₃ wurde anschließend eine Katalysatoroptimierung vorgenommen (C). Diese Optimierung erfolgte durch eine Variation der Katalysatorpräparation und umfasste ausschließlich in der Literatur noch nicht beschriebene Versuche. Dabei wurden der Einfluss des Al₂O₃-Trägermaterials, des bei der IW-Methode eingesetzten Metallpräkursors, der Präparationsmethode zum Aufbringen des Metalls und der Katalysatorreduktion auf die Guerbet-Reaktion von Ethanol systematisch untersucht. Die Versuche verdeutlichten, dass besonders die Katalysatorreduktion einen großen Einfluss auf die Ergebnisse der Reaktion hat. Im Folgenden wird eine Zusammenfassung der gewonnenen Erkenntnisse gegeben:

- Zunehmende Reduktionstemperaturen führen zu einem größeren Anteil an reduziertem Metall auf der Katalysatoroberfläche und damit zu einem höheren Ethanol-Umsatz.
- Reduziertes Metall auf der Katalysatoroberfläche war für die Bildung von Butanol nicht erforderlich.
- Schon das Aufbringen des Metallpräkursors veränderte die Produktselektivitäten des Trägermaterials deutlich.

- Im Vergleich zu den unreduzierten Cobaltträgerkatalysatoren wurden mit Reduzierten höhere Ethanol-Umsätze erzielt, die zudem bei einer 10% Co-Beladung zur Bildung von Ethylacetat als Hauptprodukt führten.

Im zweiten Teil der Arbeit (II) wurden dann verschiedene Parameter (z.B. Temperatur, Druck, Verweilzeit) für die diskontinuierliche und kontinuierliche Reaktionsführung der Guerbet-Reaktion von Ethanol mit 1% Co/Al₂O₃ (KR-90; Batch) und 10% Ni/Al₂O₃ (KR-90; Konti) studiert, die bislang systematisch noch nicht in diesem Umfang untersucht wurden. Zudem wurde in dieser Arbeit erstmals der Einfluss von H₂ auf die Guerbet-Reaktion sowie die Rückführung von Ethanol-Nebenprodukt-Mischungen beschrieben. Die Ergebnisse der durchgeführten Versuchsreihen werden im Folgenden zusammengefasst:

- Mit zunehmender Reaktionstemperatur stiegen sowohl der Ethanol-Umsatz als auch der Druck im Batch-Reaktor stark an. Die Butanol- und Guerbet-Selektivitäten veränderten sich zwischen 240-270 °C bei gleichem Umsatz nur geringfügig.
- Für signifikante Umsätze wurden im Konti-Reaktor Reaktionstemperaturen von $T \geq 200$ °C benötigt. Dagegen wirkten sich zu hohe Temperaturen ($T > 275$ °C) nachteilig auf die Selektivitäten zu Butanol und den höheren Guerbet-Alkoholen aus.
- Mit zunehmenden Drücken wurden höhere Ethanol-Umsätze, Butanol- und Guerbet-Selektivitäten erhalten.
- Die Guerbet-Reaktion ist konzentrationsabhängig, da niedrige Ethanol-Partialdrücke die Bildung von Diethylether und hohe die von Butanol begünstigten.
- Im Konti-Reaktor fördern kurze Verweilzeiten die Reaktion von Ethanol zu Diethylether und lange Verweilzeiten die Bildung von höheren Guerbet-Alkoholen.
- H₂O wirkte sich im Batch-Reaktor nachteilig auf die Guerbet-Reaktion aus, indem es sowohl den Ethanol-Umsatz als auch die Butanol-Selektivität verringerte.

Für die Untersuchung einer möglichen Rückführung von nicht umgesetztem Edukt wurden zudem erstmalig Versuche mit Ethanol-Intermediat- und Ethanol-Nebenprodukt-Gemischen im Konti-Reaktor durchgeführt. Nachstehend wird eine Übersicht der dabei gewonnenen neuen Erkenntnisse gegeben:

- Im Gemisch mit Ethanol erhöhten Acetaldehyd und Butanal im Vergleich zu reinem Ethanol die gebildete Menge an Butanol. Damit werden Acetaldehyd und Butanal als Intermediate der Guerbet-Reaktion bestätigt.
- Durch Ethanol-Acetaldehyd-Gemische entstanden gegenüber reinem Ethanol als Edukt größere Mengen an Ethylacetat, was auf eine mögliche Bildung von Ethylacetat mittels der sogenannten Tishchenko-Reaktion hindeutet.
- Ethanol-Diethylether-Gemische veränderten im Vergleich zu reinem Ethanol nur geringfügig die gebildeten Mengen der Reaktionsprodukte. Dagegen hemmte das vorhandene Diethylether eine weitere Diethyletherbildung vollständig.

Des Weiteren wurden Versuche zum Mechanismus und des Reaktionsnetzwerkes der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol durchgeführt (Teil III der Arbeit). Dafür wurden

verschiedene Intermediate (Acetaldehyd, Butanal, Crotylalkohol), Nebenprodukte (Diethylether, Ethylacetat) und Butanol als Edukte mit 1% Co/Al₂O₃ (KR-90) im Batch-Reaktor eingesetzt. Im Folgenden wird eine Übersicht der erzielten Ergebnisse gegeben:

- Je nach Reaktionstemperatur wurden beim Einsatz von Acetaldehyd als Edukt entweder 3-Hydroxybutanal oder Crotonaldehyd als Hauptprodukt erhalten.
- 3-Hydroxybutanal und Crotonaldehyd sind hochreaktive Aldehyde und konnten daher nicht als Produkte der Guerbet-Reaktion von Ethanol beobachtet werden.
- Butanal als Edukt bildete durch eine Aldolkondensation hauptsächlich 2-Ethyl-2-hexenal.
- Crotylalkohol wurde sowohl zu Crotonaldehyd (Dehydrierung), 3-Buten-1-ol (Isomerisierung der Doppelbindung) und Butanol (Reduktion) umgesetzt.
- Diethylether ist kein Endprodukt der Guerbet-Reaktion von Ethanol und kann wieder zu Ethanol reagieren.

Auf Grundlage der gewonnenen Erkenntnisse aus den Versuchen zur Rückführung (6.2.4.) und der möglichen Rückreaktion von Diethylether zu Ethanol (7.5.) können sowohl die Intermediate der Guerbet-Reaktion (Acetaldehyd, Butanal, Crotylalkohol) als auch Diethylether zu Butanol und höheren Guerbet-Alkoholen umgesetzt werden. Zudem handelt es sich bei Ethylacetat um ein hochwertiges Produkt, das industriell in großen Mengen als Lösungsmittel eingesetzt wird. Die Abb. 90 soll daher für vier ausgewählte Katalysatoren der Tab. 38 verdeutlichen, dass theoretisch schon jetzt eine 90-93% Produktselektivität zu verkaufbaren Produkten (Butanol, höhere Guerbet-Alkohole, Ethylacetat) möglich ist.

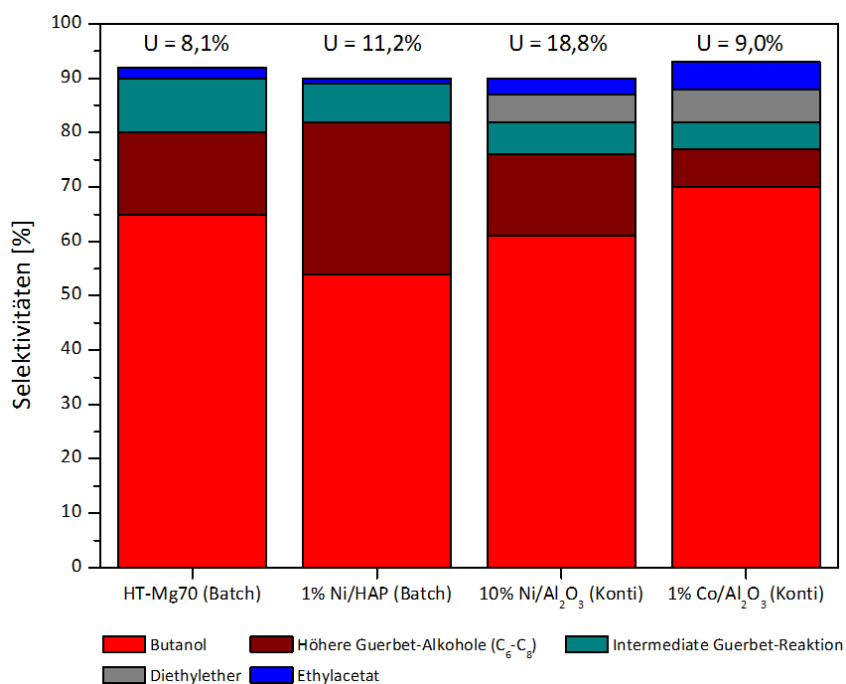


Abb. 90: Produktselektivitäten ausgewählter Katalysatoren aus Tab. 38 in der Guerbet-Reaktion von Ethanol bei den angegebenen Ethanol-Umsätzen. Reaktionsbedingungen: Batch, 8 h; Konti-Reaktor, steady-state.

Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse, insbesondere unter Berücksichtigung der großen Komplexität der untersuchten Reaktion, stellen einen bedeutenden Erfolg dar und erweitern den Stand des Wissens beträchtlich. Vor allem die systematische Entwicklung von Katalysatoren und des Prozesses zur Herstellung von Biobutanol ist bisher in der Literatur nicht beschrieben worden. Des Weiteren konnte eine Reihe von neuen, aktiven und selektiven Katalysatorsystemen, wie z.B. MgO, M/HAP, M/Al₂O₃, M/HT-Mg70 und M/MgO (425 °C), für die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol entwickelt werden. Zusätzlich bieten die zahlreichen gewonnenen neuen Erkenntnisse hinsichtlich der Einflussmöglichkeiten auf die Guerbet-Reaktion eine sehr gute Basis für eine vielversprechende Weiterentwicklung der entwickelten Katalysatorsysteme und des Prozesses.

9. Ausblick

In der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol haben sich Metallträgerkatalysatoren gegenüber Vollkatalysatoren durch einen höheren Ethanol-Umsatz und größere Butanol-Selektivitäten als überlegen erwiesen. Daher sollen in weiterführenden Arbeiten noch umfangreichere Screeningversuche mit Metallträger- und zusätzlich auch mit Bimetallträgerkatalysatoren durchgeführt werden. Auf Grundlage der in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse mit MgO-Katalysatoren soll zudem die entwickelte Präparationsmethode für diese weiter systematischer untersucht und optimiert werden, um noch aktivere und selektivere Katalysatoren zu synthetisieren. Zudem soll auch das Mg/Al-Verhältnis für Hydrotalcite durch eine eigene etablierte Präparationsmethode intensiver studiert werden, wodurch möglicherweise die Butanol-Selektivität erhöht werden könnte. Interessante Ergebnisse lieferte auch α -Al₂O₃, dass Butanol als Hauptprodukt und kein Diethylether mehr bildete. In weiterführenden Versuchen sollen daher Metalle auf verschiedenen α -Al₂O₃ aufgebracht und diese Katalysatoren dann in der Guerbet-Reaktion getestet werden. Des Weiteren soll der beobachtete Selektivitätswechsel von Butanol zu Ethylacetat bei Co/Al₂O₃ und Co/HAP näher betrachtet werden, um die Ursachen dieses Wechsels aufzuklären. Zusätzlich zu den Katalysatoren sollen vertiefende Versuche zur Reaktionsführung (z.B. Verweilzeit, Ethanol-Partialdruck) für den Hochtemperatur- ($T > 275$ °C) und Hochdruck-bereich ($p > 100$ bar) zur weiteren Optimierung der Ergebnisse durchgeführt werden. Besonders höhere Drücke im Konti-Reaktor könnten vielversprechend sein, um den Ethanol-Umsatz und die Butanol-Selektivität weiter zu verbessern. Zudem sollen durch eine intelligente Rückführung von Ethanol bzw. Ethanol-Intermediat-Mischungen mögliche Probleme bei der destillativen Abtrennung der Produkte, wie z.B. die Bildung von azeotropen Mischungen, identifiziert und durch Erhöhung der Butanol- sowie Guerbet-Selektivität die Effizienz des Prozesses weiter gesteigert werden. All diese Arbeiten sollen zusätzlich durch eine umfangreiche Katalysatorcharakterisierung mittels TPR, TPD, FTIR-Drift, XRD und XPS begleitet werden, um mögliche Struktur-Wechselwirkungen abzuleiten und dadurch eine gezieltere Katalysatorentwicklung zu ermöglichen.

10. Literaturverzeichnis

- [1] J. C. Serrano-Ruiz, R. M. West, J. A. Dumesic, *Annual review of chemical and biomolecular engineering* **2010**, 1, 79-100.
- [2] J. C. Serrano-Ruiz, R. Luque, A. Sepulveda-Escribano, *Chemical Society reviews* **2011**, 40, 5266-5281.
- [3] Umweltbundesamt, *Positionspapier* **2012**, 1-23.
- [4] VCI, *Daten der chemischen Industrie* **2014**.
- [5] Nova-Institut, *Studie zur Entwicklung von Förderinstrumenten für die stoffliche Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen in Deutschland* **2010**, 9-50.
- [6] P. N. R. Vennestrøm, C. M. Osmundsen, C. H. Christensen, E. Taarning, *Angewandte Chemie* **2011**, 123, 10686-10694.
- [7] G. H. Vogel, *Chemie Ingenieur Technik* **2014**, 86, 2135-2149.
- [8] C. Angelici, B. M. Weckhuysen, P. C. Bruijninx, *ChemSusChem* **2013**, 6, 1595-1614.
- [9] F. O. Licht, *World Ethanol & Biofuels Report* **2013**, 12.
- [10] H.-D. Hahn, G. Dämbkes, N. Rupprich, H. Bahl, G. D. Frey, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* **2013**, Butanols.
- [11] M. Uyttebroek, W. Van Hecke, K. Vanbroekhoven, *Catalysis Today* **2015**, 239, 7-10.
- [12] J. T. Kozlowski, R. J. Davis, *ACS Catalysis* **2013**, 3, 1588-1600.
- [13] J. Hagen, *Industrial Catalysis*, Wiley-VCH, **2006**.
- [14] P. W. Andreas Jess, *Chemical Technology: An Integral Textbook*, Wiley-VCH, **2013**.
- [15] O. Deutschmann, H. Knözinger, K. Kochloefl, T. Turek, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* **2011**, Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts, 1. Fundamentals.
- [16] O. Deutschmann, H. Knözinger, K. Kochloefl, T. Turek, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* **2011**, Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts, 3. Industrial Applications.
- [17] O. Deutschmann, H. Knözinger, K. Kochloefl, T. Turek, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* **2011**, Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts, 2. Development and Types of Solid Catalysts.
- [18] J. Weitkamp, *Chemische Technik: Prozesse und Produkte - Kapitel 5 Katalyse*, Wiley-VCH, **2004**.
- [19] F. Schüth, *Chemie in unserer Zeit* **2006**, 40, 92-103.
- [20] M. Röper, *Chemie in unserer Zeit* **2006**, 40, 126-135.
- [21] G. Rothenberg, *Catalysis*, Wiley-VCH, **2008**.
- [22] R. D. M. Erica Farnetti, Jan Kaspar, *Inorganic and Bio-Inorganic Chemistry - Vol. II - Homogenous and Heterogenous Catalysis*, UNESCO-EOLSS, **2009**.
- [23] R. Schlögl, *Angewandte Chemie International Edition* **1993**, 32, 381-383.
- [24] J. M. Thomas, *Angewandte Chemie* **1994**, 106, 963-989.
- [25] G. H. Vogel, *Lehrbuch Chemische Technologie*, Wiley-VCH, **2004**.
- [26] J. F. Le Page, *Applied Heterogeneous Catalysis*, Technip Editions, **1987**.
- [27] M. Beller, *Catalysis*, Wiley-VCH, **2012**.
- [28] H. Hattori, *Journal of the Japan Petroleum Institute* **2004**, 47, 67-81.
- [29] H. Knözinger, S. Huber, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1998**, 94, 2047-2059.
- [30] H. Hattori, *Chemical reviews* **1995**, 95, 537-558.
- [31] K. Tanabe, *Applied Catalysis A: General* **1999**, 181, 399-434.
- [32] P. Gupta, S. Paul, *Catalysis Today* **2014**, 236, 153-170.

- [33] T. Setoyama, *Catalysis Today* **2006**, 116, 250-262.
- [34] E. Iglesia, *Catalysis Today* **1997**, 38, 339-360.
- [35] J. J. Gamman, S. D. Jackson, F. A. Wigzell, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, 49, 8439-8443.
- [36] J. A. Schwarz, C. Contescu, A. Contescu, *Chemical reviews* **1995**, 95, 477-510.
- [37] M. Campanati, G. Fornasari, A. Vaccari, *Catalysis Today* **2003**, 77, 299-314.
- [38] C. Perego, P. Villa, *Catalysis Today* **1997**, 34, 281-305.
- [39] J. M. R. Gallo, J. M. C. Bueno, U. Schuchardt, *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2014**.
- [40] TAB, *Abeitsbericht* **2007**, 114, 5-32.
- [41] VCI, *Daten und Fakten der chemischen Industrie* **2013**.
- [42] BMEL, *Politikstrategie Bioökonomie* **2013**, 4-20.
- [43] Roland Berger, *Studie: Running out of oil* **2013**.
- [44] J. J. Bozell, G. R. Petersen, *Green Chemistry* **2010**, 12, 539.
- [45] J. Sun, Y. Wang, *ACS Catalysis* **2014**, 4, 1078-1090.
- [46] J. A. Posada, A. D. Patel, A. Roes, K. Blok, A. P. Faaij, M. K. Patel, *Bioresource technology* **2013**, 135, 490-499.
- [47] H. C. M. Bijay N. Pattanaik, *Ijcr* **2011**, 3, 1-18.
- [48] P. Imhof, *Catalytic Process Development for Renewable Materials*, Wiley-VCH, **2013**.
- [49] H. Cheung, R. S. Tanke, G. P. Torrence, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* **2011**, Acetic Acid.
- [50] H. Idriss, *Platinum Metals Review* **2004**, 48, 105-115.
- [51] T. Riittonen, *Dissertation* **2014**, Abo Akademi University.
- [52] G. O. Ezinkwo, V. F. Tretjakov, R. M. Talyshinky, A. M. Ilolov, T. A. Mutombo, *Catalysis Communications* **2014**, 43, 207-212.
- [53] C. Liu, J. Sun, C. Smith, Y. Wang, *Applied Catalysis A: General* **2013**, 467, 91-97.
- [54] H. Nair, J. E. Gatt, J. T. Miller, C. D. Baertsch, *Journal of Catalysis* **2011**, 279, 144-154.
- [55] G. Carotenuto, R. Tesser, M. Di Serio, E. Santacesaria, *Catalysis Today* **2013**, 203, 202-210.
- [56] Nexant, *Marktstudie Biobutanol* **2012**, 1-7.
- [57] E. M. Green, *Current opinion in biotechnology* **2011**, 22, 337-343.
- [58] H. S. Ghaziaskar, C. Xu, *RSC Advances* **2013**, 3, 4271.
- [59] T. Tsuchida, S. Sakuma, T. Takeguchi, W. Ueda, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, 45, 8634-8642.
- [60] T. Riittonen, E. Toukoniitty, D. K. Madnani, A.-R. Leino, K. Kordas, M. Szabo, A. Sapi, K. Arve, J. Wärnå, J.-P. Mikkola, *Catalysts* **2012**, 2, 68-84.
- [61] A. Ndou, *Applied Catalysis A: General* **2003**, 251, 337-345.
- [62] A. J. O'Lenick, *Journal of Surfactants and Detergents* **2001**, 4, 311-315.
- [63] S. Veibel, J. I. Nielsen, *Tetrahedron* **1967**, 23, 1723-1733.
- [64] C. Yang, *Journal of Catalysis* **1993**, 142, 37-44.
- [65] R. V. E. Hemo, M. V. Landau, M. Herskowitz, *Chemical Engineering Transactions* **2010**, 21, 1243-1248.
- [66] A. Menne, *Dissertation* **2011**, Ruhr-Universität Bochum.
- [67] M. León, E. Díaz, S. Ordóñez, *Catalysis Today* **2011**, 164, 436-442.
- [68] T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi, W. Ueda, *Journal of Catalysis* **2008**, 259, 183-189.
- [69] I.-C. Marcu, N. Tanchoux, F. Fajula, D. Tichit, *Catalysis Letters* **2012**, 143, 23-30.

- [70] T. Riittonen, K. Eränen, P. Mäki-Arvela, A. Shchukarev, A.-R. Rautio, K. Kordas, N. Kumar, T. Salmi, J.-P. Mikkola, *Renewable Energy* **2015**, *74*, 369-378.
- [71] I.-C. Marcu, D. Tichit, F. Fajula, N. Tanchoux, *Catalysis Today* **2009**, *147*, 231-238.
- [72] D. L. Carvalho, R. R. de Avillez, M. T. Rodrigues, L. E. P. Borges, L. G. Appel, *Applied Catalysis A: General* **2012**, *415-416*, 96-100.
- [73] S. Ogo, A. Onda, Y. Iwasa, K. Hara, A. Fukuoka, K. Yanagisawa, *Journal of Catalysis* **2012**, *296*, 24-30.
- [74] C. Zhang, **2014**, Patent US 2014/0179958 A0179951.
- [75] J. Scalbert, F. Thibault-Starzyk, R. Jacquot, D. Morvan, F. Meunier, *Journal of Catalysis* **2014**, *311*, 28-32.
- [76] K. W. Yang, X. Z. Jiang, W. C. Zhang, *Chinese Chemical Letters* **2004**, *15*, 1497-1500.
- [77] S. Ogo, A. Onda, K. Yanagisawa, *Applied Catalysis A: General* **2011**, *402*, 188-195.
- [78] T. W. Birky, J. T. Kozlowski, R. J. Davis, *Journal of Catalysis* **2013**, *298*, 130-137.
- [79] M. León, E. Díaz, A. Vega, S. Ordóñez, A. Auroux, *Applied Catalysis B: Environmental* **2011**, *102*, 590-599.
- [80] T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi, W. Ueda, *Journal of the Japan Petroleum Institute* **2009**, *52*, 51-59.
- [81] A. Rahmanian, H. S. Ghaziaskar, *The Journal of Supercritical Fluids* **2013**, *78*, 34-41.
- [82] J. F. DeWilde, H. Chiang, D. A. Hickman, C. R. Ho, A. Bhan, *ACS Catalysis* **2013**, *3*, 798-807.
- [83] K. Inui, T. Kurabayashi, S. Sato, *Applied Catalysis A: General* **2002**, *237*, 53-61.
- [84] O. Fuchs, **1931**, Patent US 1,992,480.
- [85] J. P. Wibaut, **1933**, Patent US 1,910,582.
- [86] O. Fuchs, **1937**, Patent US 2,092,450.
- [87] E. E. Burgoyne, **1951**, Patent US 2,645,667.
- [88] G. C. J. Herzenberg, A. Nenz, **1958**, Patent US 2,861,110.
- [89] R. L. Poe, **1967**, Patent US 3,328,470.
- [90] J. E. Yates, **1976**, Patent US 3,979,466.
- [91] C. A. Carter, **1949**, Patent US 2,457,866
- [92] J. G. D. S. J. K. Wilkinsburg, **1964**, Patent US 3,119,880.
- [93] G. G. G. Pregaglia, F. Conti **1969**, Patent US 3,479,412.
- [94] R. Clark, **1976**, Patent US 3,972,952.
- [95] C. Carlini, M. Di Girolamo, A. Macinai, M. Marchionna, M. Noviello, A. M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2003**, *200*, 137-146.
- [96] C. Carlini, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2003**, *204-205*, 721-728.
- [97] C. Carlini, C. Flego, M. Marchionna, M. Noviello, A. M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, F. Basile, A. Vaccari, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, *220*, 215-220.
- [98] J. R. Anderson, *Structure of Metallic Catalysts*, Academic Press, **1975**.
- [99] J. Raskó, J. Kiss, *Applied Catalysis A: General* **2005**, *287*, 252-260.
- [100] H. Xin, X. Li, Y. Fang, X. Yi, W. Hu, Y. Chu, F. Zhang, A. Zheng, H. Zhang, X. Li, *Journal of Catalysis* **2014**, *312*, 204-215.
- [101] O. Meyer, *Dissertation* **2011**, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg.
- [102] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catalysis Today* **1991**, *11*, 173-301.
- [103] F. Rey, V. Forns, J. M. Rojo, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1992**, *88*, 2233.
- [104] J. I. Di Cosimo, V. K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C. R. Apesteguía, *Journal of Catalysis* **1998**, *178*, 499-510.

- [105] J. K. Bartley, C. Xu, R. Lloyd, D. I. Enache, D. W. Knight, G. J. Hutchings, *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, *128*, 31-38.
- [106] V. K. Díez, C. A. Ferretti, P. A. Torresi, C. R. Apesteguía, J. I. Di Cosimo, *Catalysis Today* **2011**, *173*, 21-27.
- [107] T. López, R. Gómez, J. Navarrete, E. López-Salinas, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1998**, *13*, 1043-1047.
- [108] P. L. Burk, R. L. Pruett, K. S. Campo, *Journal of Molecular Catalysis* **1985**, *33*, 1-14.
- [109] G. Busca, *Catalysis Today* **2014**, *226*, 2-13.
- [110] L. K. Hudson, C. Misra, A. J. Perrotta, K. Wefers, F. S. Williams, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* **2000**, Aluminum Oxide.
- [111] R. Rinaldi, F. Fujiwara, W. Holderich, U. Schuchardt, *Journal of Catalysis* **2006**, *244*, 92-101.
- [112] T. Yamamoto, T. Tanaka, T. Matsuyama, T. Funabiki, S. Yoshida, *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 1908-1916.
- [113] J. Shen, R. D. Cortright, Y. Chen, J. A. Dumesic, *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 8067-8073.
- [114] M. Gines, *Journal of Catalysis* **1998**, *176*, 155-172.
- [115] C. Carlini, M. Marchionna, M. Novello, A. M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, F. Basile, A. Vaccari, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, *232*, 13-20.
- [116] K. Koda, T. Matsu-ura, Y. Obora, Y. Ishii, *Chemistry Letters* **2009**, *38*, 838-839.
- [117] E. Decanio, *Journal of Catalysis* **1992**, *135*, 444-457.
- [118] B. Delmon, *Preparation of Catalysts II*, Elsevier, **1979**.
- [119] S.-C. Ho, T.-C. Chou, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1995**, *34*, 2279-2284.
- [120] A. Y. Khodakov, W. Chu, P. Fongarland, *Chemical reviews* **2007**, *107*, 1692-1744.
- [121] L. V. Mattos, G. Jacobs, B. H. Davis, F. B. Noronha, *Chemical reviews* **2012**, *112*, 4094-4123.
- [122] H. Machemer, *Angewandte Chemie* **1952**, *64*, 213-220.
- [123] E. Santacesaria, G. Carotenuto, R. Tesser, M. Di Serio, *Chemical Engineering Journal* **2012**, *179*, 209-220.
- [124] J. I. Di Cosimo, M. J. L. Ginés, E. Iglesia, *Journal of Catalysis* **2000**, *190*, 261-275.
- [125] M. Eckert, G. Fleischmann, R. Jira, H. M. Bolt, K. Golka, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* **2006**, Acetaldehyde.
- [126] <http://www.chemeurope.com/en/news/146167/oxea-announces-global-price-increases.html> (14.08.2015)
- [127] <http://www.tradingeconomics.com/commodity/ethanol> (14.08.2015)

11. Anhang

11.1. Ausgewählte Ethanol-Umsatz/Zeit Diagramme

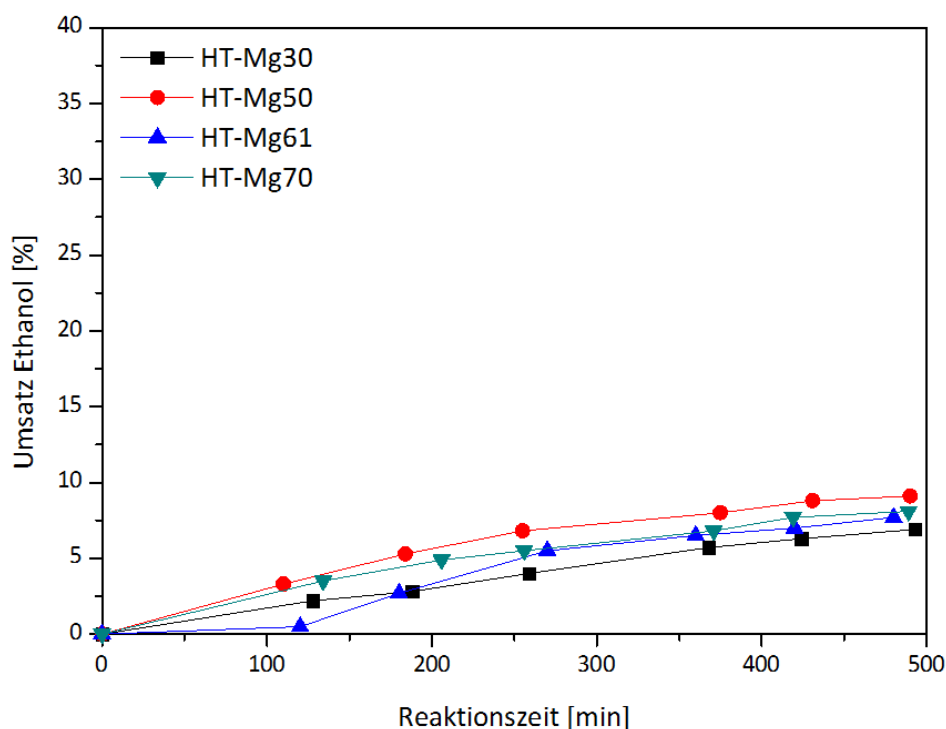


Abb. 91: Zeitlicher Verlauf des Ethanol-Umsatzes von kalziierten Hydrotalciten mit verschiedenen Mg/Al-Verhältnissen. Reaktionsbedingungen: Batch-Reaktor; 250 °C; 100 mL Ethanol; 200 U/min; 1,65 g Katalysator; 8 h. Kalzinierung: 550 °C; 3 h.

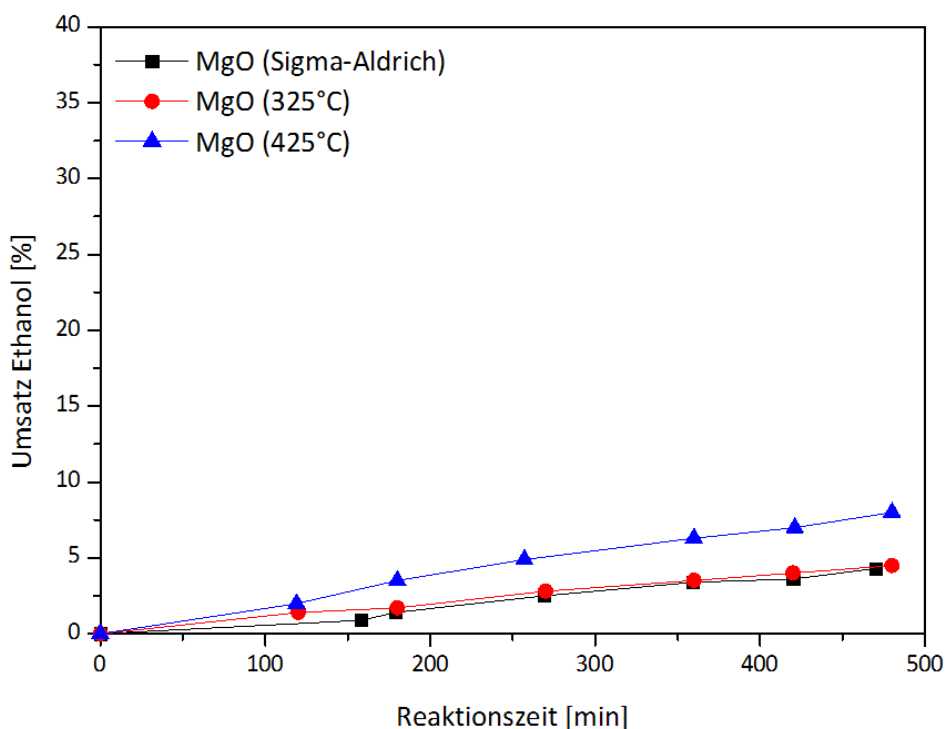


Abb. 92: Zeitlicher Verlauf des Ethanol-Umsatzes von ausgewählten MgO-Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: Batch-Reaktor; 250 °C; 100 mL Ethanol; 200 U/min; 1,65 g Katalysator; 8 h.

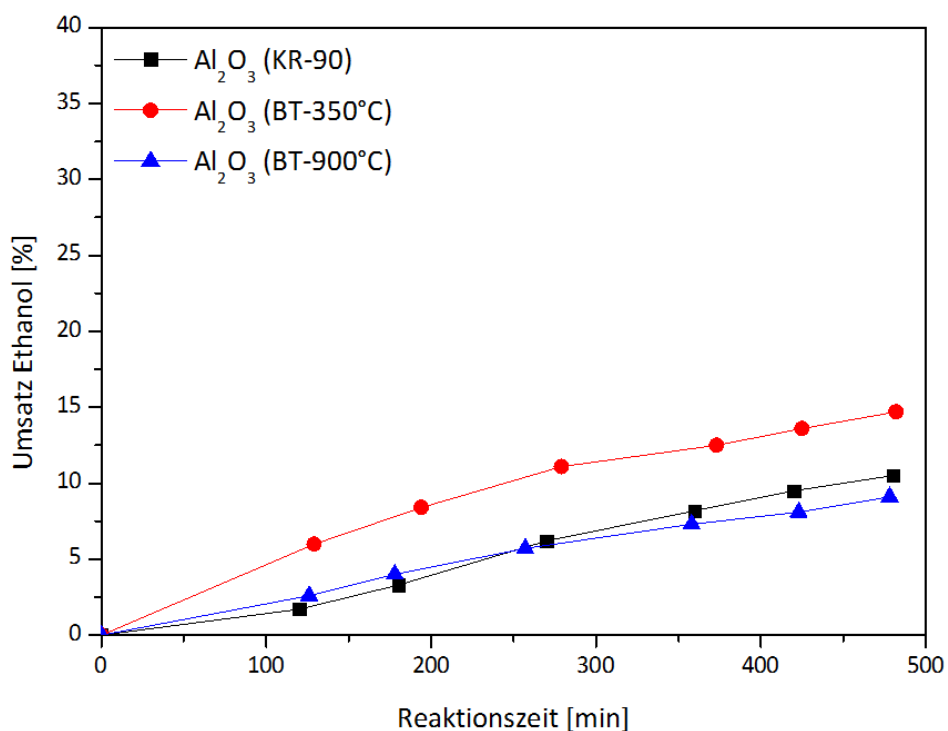


Abb. 93: Zeitlicher Verlauf des Ethanol-Umsatzes von ausgewählten Al₂O₃-Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: Batch-Reaktor; 250 °C; 100 mL Ethanol; 200 U/min; 1,65 g Katalysator; 8 h.

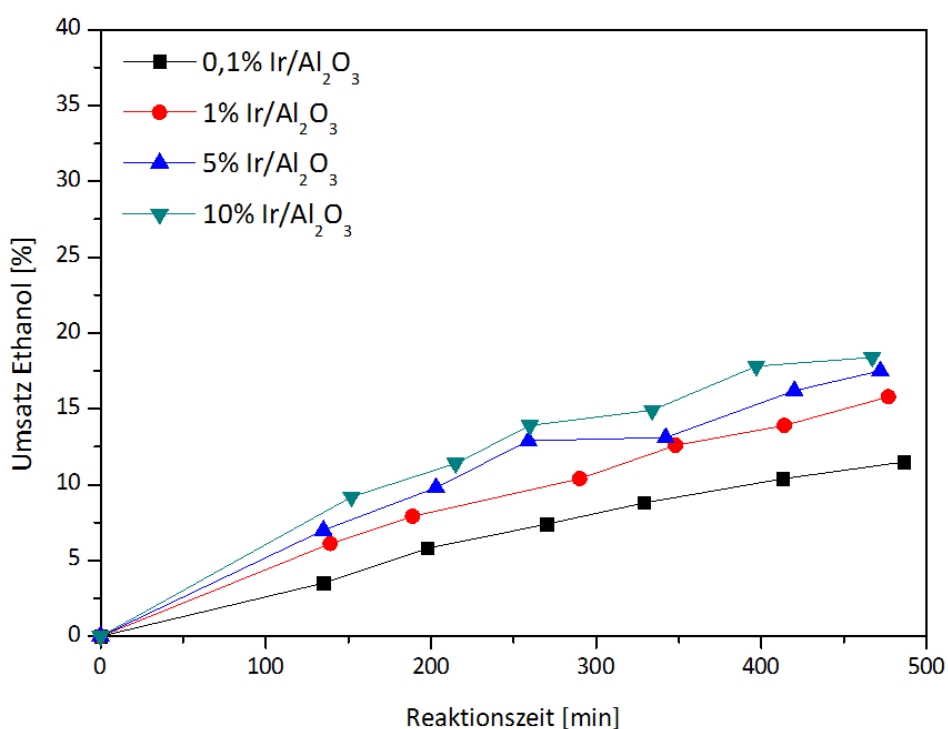


Abb. 94: Zeitlicher Verlauf des Ethanol-Umsatzes von Ir/Al₂O₃-Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: Batch-Reaktor; 250 °C; 100 mL Ethanol; 200 U/min; 1,65 g Katalysator; 8 h. Reduktion: 400°C, 8 h, Formiergas (5% H₂ in N₂).

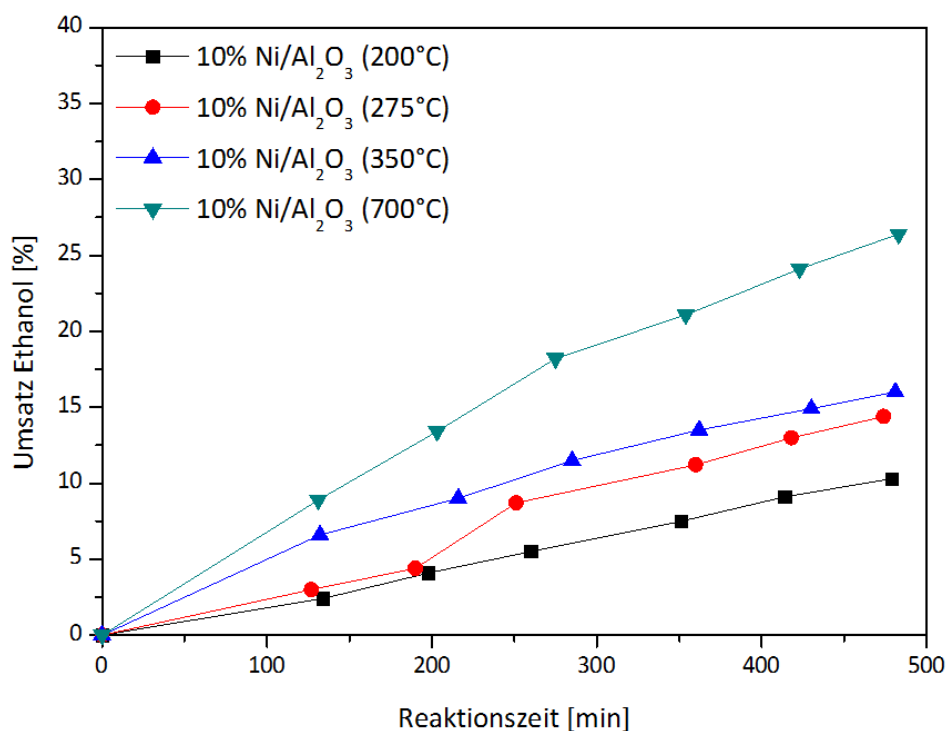


Abb. 95: Zeitlicher Verlauf des Ethanol-Umsatzes von 10% Ni/Al₂O₃ (Präkursor: Ni(NO₃)₂·6H₂O; KR-90) Katalysatoren für verschiedene Reduktionstemperaturen. Reaktionsbedingungen: Batch-Reaktor; 250 °C; 100 mL Ethanol; 200 U/min; 8 h; Reduktion: 7 h; Formiergas (5% H₂ in N₂).

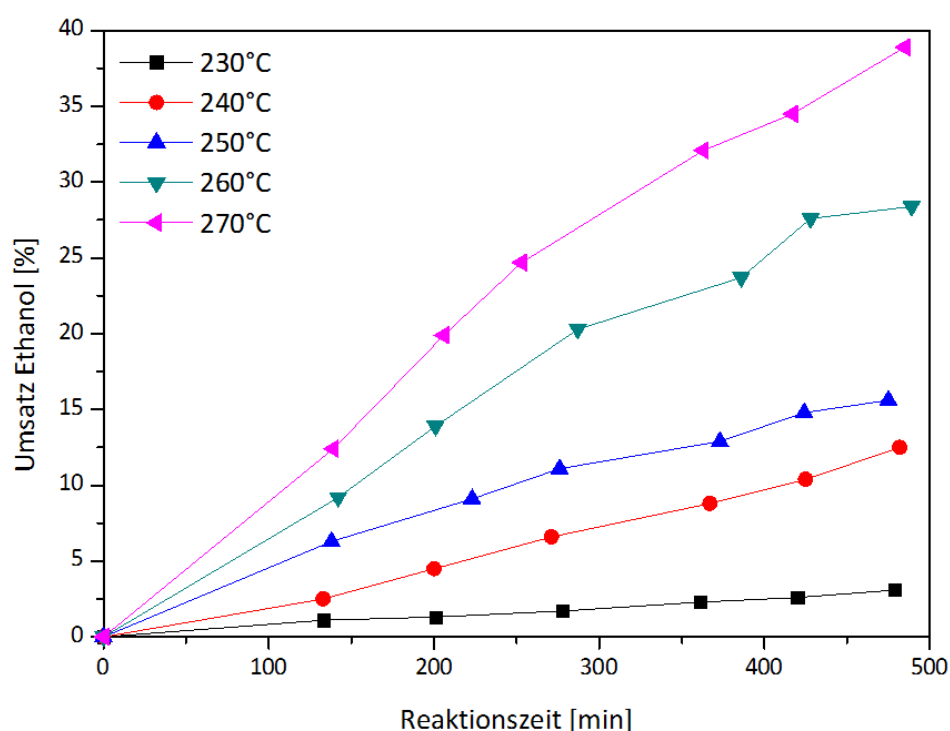


Abb. 96: Zeitlicher Verlauf des Ethanol-Umsatzes von 1% Co/Al₂O₃ (Präkursor: Ni(NO₃)₂·6H₂O; KR-90) Katalysatoren bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. Reaktionsbedingungen: Batch-Reaktor; 100 mL Ethanol; 200 U/min; 1,65 g Katalysator; 8 h; Reduktion: 375 °C; 7 h; Formiergas (5% H₂ in N₂).

11.2. Abkürzungen

a	Aktivität
ABE	Aceton-Butanol-Ethanol
AcH	Acetaldehyd
B	Kohlenstoffbilanz
BET	Oberflächenbestimmung nach Brunauer, Emmet und Teller
BuH	Butanal
BuOH	Butanol
Butanol	<i>n</i> -Butanol
c	Konzentration
C	Aktivkohle
CrH	Crotonaldehyd
CrOH	Crotylalkohol
DP	Deposition precipitation
DRIFT	Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformation
et al.	et alli (und andere)
Et ₂ O	Diethylether
EtOAc	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
FDCA	Furandicarbonsäure
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektrometer
GC	Gaschromatographie
HAP	Hydroxyapatit
HMF	Hydroxymethylfuran
HT	Hydrotalcit
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IW	Incipient wetness
Kat.	Katalysator
M	Metall
MIBK	Methylisobutylketon
m _{Kat.}	Katalysatormenge
Mio.	Millionen

Mrd.	Milliarden
n	Stoffmenge
Nass. Imp.	Nassimprägnierung
S	Selektivität
TPD	Temperatur programmierte Desorption
TPR	Temperatur programmierte Reduktion
U/min	Umdrehungen pro Minute
Urea	Harnstoff
X	Umsatz
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie
Y	Ausbeute

Einheiten

%	Prozent
wt %	Massenprozent
°C	Grad Celsius
h	Stunde
L	Liter
mg	Milligramm
min	Minute
mL	Milliliter
μL	Mikroliter
μm	Mikrometer
mmol	Millimol
mol	Mol
nm	Nanometer

11.3. Verwendete Chemikalien

Acetaldehyd	Fa. Sigma-Aldrich
Acetonitril	Fa. VWR
AgNO ₃	Fa. Sigma-Aldrich
Aktivkohle SX1G	Fa. Norit
Al ₂ O ₃ (KR-90)	Fa. Sasol
Butanal	Fa. Sigma-Aldrich
Butanol	Fa. VWR
Ca(NO ₃) ₂	Fa. Sigma-Aldrich
CeO ₂	Fa. Fluka
Co(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	Fa. Sigma-Aldrich
CoCl ₂ ·6H ₂ O	Fa. Sigma-Aldrich
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Fa. Sigma-Aldrich
Crotylalkohol	Fa. Sigma-Aldrich
Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	Fa. Sigma-Aldrich
Diethylether	Fa. Sigma-Aldrich
Ethanol	Fa. VWR
Ethylacetat	Fa. Sigma-Aldrich
Formiergas (5% H ₂)	Fa. Air Liquide
Harnstoff	Fa. Sigma-Aldrich
HAP	Fa. Sigma-Aldrich
HAuCl ₄ ·xH ₂ O	Fa. Chempur
H ₂ PtCl ₆ ·xH ₂ O	Fa. Chempur
HTC-500	Fa. Johnson Matthey
ICP-Standards	Fa. Merck
IrCl ₃ ·xH ₂ O	Fa. Chempur
KR-90 (Al ₂ O ₃)	Fa. Sasol
La ₂ O ₃	Fa. Chempur
3% La/SCFa-140	Fa. Sasol
Methanol	Fa. Sigma-Aldrich
(MgCO ₃) ₄ Mg(OH) ₂	Fa. Sigma-Aldrich
MgO	Fa. Sigma-Aldrich

NaBH_4	Fa. Sigma-Aldrich
NaY	Fa. Sigma-Aldrich
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Fa. Sigma-Aldrich
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Fa. Sigma-Aldrich
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Fa. Sigma-Aldrich
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Fa. Sigma-Aldrich
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Fa. Sigma-Aldrich
$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Fa. Chempur
Pural BT	Fa. Sasol
Pural Mg30	Fa. Sasol
Pural Mg50	Fa. Sasol
Pural Mg61	Fa. Sasol
Pural Mg70	Fa. Sasol
$\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Fa. Chempur
$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Fa. Chempur
SCFa-90 (Al_2O_3)	Fa. Sasol
SiO_2	Fa. Sigma-Aldrich
TiO_2	Fa. Sachtleben-Chemie
ZrO_2	Fa. Alfa Aesar
ZSM-5	Fa. Degussa

11.4. Verwendete Geräte

Allgemeine Laborgeräte

Magnetrührer KMO 2 basic	Fa. IKA-Werke
Analysenwaage ABT220-5DM	Fa. Kern
Thermostat Mgw C3	Fa. Lauda
Digitalhand-pH-Meter pH 340i	Fa. WTW

Katalysatorpräparation

Trockenschrank UM 400	Fa. Memmert
Glühofen M 100	Fa. Heraeus Instruments
Röhrenofen MTF 12/258	Ströhlein Instruments

Reaktoren

Batch-Reaktor (Serie 4560)	Fa. Parr Instruments
Kontinuierlicher Festbett-Reaktor	Fa. PID Eng&Tech

Katalysatorcharakterisierung

BET Belsorp mini II	Fa. Rubotherm
TPR/TPD Belcat-A	Fa. BEL Japan Inc.
ICP-OES iCAP 6300 Duo	Fa. Thermo Fisher Scientific Inc.

Edukt- und Produktanalytik

GC-17A/MS	Fa. Shimadzu
-----------	--------------

11.5. Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Klaus-Dieter Vorlop für die Überlassung des interessanten Themas und die vielen Anregungen sowie Ideen, die bei der Durchführung dieser Arbeit sehr hilfreich waren.

Insbesondere möchte ich auch Herrn PD Dr. Ulf Prüße für die fachliche Unterstützung sowie seine Diskussionsbereitschaft und stetige Ansprechbarkeit danken.

Mein Dank geht auch an ehemalige und aktuelle Kollegen des Thünen-Instituts für Agrartechnologie für ihre Diskussions- und Hilfsbereitschaft sowie das sehr gute Betriebsklima. Im Einzelnen sind dies: Dr. Nico Anders, Memet Aytemir, Martin Ciaston, Michela Grau, Julia Hellert, Marina Heuer, Antje Hevekerl, Heike Horn, Christian Kaufmann, Norman Kaufmann, Monika Klick, Silvia Klotz, Susan Kruss, Dr. Anja Kuenz, Gianfranco Laurenzano, Hiltrud Nilson, Jörn Oetken, Dr. Ramona Saliger, Cornelius Staude und Linda Teevs.

Im Speziellen möchte ich mich bei Jans Büüs für die Hilfe bei der Reaktorinstallation und der Unterstützung bei den Reaktorreparaturen, Dennis Jäger für die Unterstützung im Bereich Analytik und bei Lothar Jurczyk für die Hilfe bei Werkstattarbeiten sowie dem Bau eines Reaktorschutzes bedanken.

Für die finanzielle Unterstützung möchte ich der Südzucker AG danken.

Ich möchte mich ganz besonders bei meiner Verlobten Nikola Brandes bedanken, die mir zu jederzeit Verständnis, Geduld und Motivation entgegen gebracht hat.

Abschließend möchte ich meiner Familie danken, insbesondere meiner Mutter, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

11.6. Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Henning Kuhz
Geburtsdatum:	03.02.1985
Nationalität:	Deutsch
Familienstand:	Ledig

Schulbildung

08/1997 – 07/2004	Allgemeine Hochschulreife Gymnasium Ricarda-Huch-Schule Braunschweig
-------------------	--

Hochschulstudium

10/2005 – 09/2008	Bachelor of Science (B. Sc.) TU Braunschweig Braunschweig
-------------------	---

10/2008 – 09/2010	Master of Science (M. Sc.) TU Braunschweig Braunschweig
-------------------	---

Beruflicher Werdegang

10/2010 – 07/2011	Wissenschaftlicher Angestellter Institut für Organische Chemie TU Braunschweig Braunschweig
-------------------	--

08/2011 – 05/2015	Wissenschaftlicher Angestellter Thünen-Institut für Agrartechnologie Johann Heinrich von Thünen-Institut Braunschweig
-------------------	--

Veröffentlichungen

Dickschat, J. S.; Citron, C. A.; Brock, N. L.; Riclea, R.; Kuhz, H. Synthesis of Deuterated Mevalonolactone Isotopomers, Eur. J. Org. Chem. (2011), 18, 3339-3346.

Kuhz, H.; Kuenz, A.; Prüße, U.; Willke, T.; Vorlop, K. D. Products components: Alcohols, Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology – Biorefineries (2015), accepted.